த. பா. நி. (க. வே.) வரிசை எண் — 628

கரிம வேதியியல்

(இரண்டாம் புத்தகம்)

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களும் பல்விதக் கண்ணிவளையச் சேர்மங்களும்

ஆசிரியர்

உ. இரா. சூரியநாராயணன், எம்.ஏ.,

முதல்வர்,

அரசினர் கலைக் கல்லூரி,

கோயம்புத்தூர்.



தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — June 1975

T.N.T.B.S. (C.P.) No. 628

Organic Chemistry — Book II

Aromatic Compounds and Heterocyclic Compounds

O. R. SURIANARAYANAN

Price Rs. 12-55

Published by the Tamilnadu Text-book Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed by
V.P.S. PRINTERS,
Madras-600005

அணிந்துரை

திரு. இரா. நெடுஞ்செழியன்
(தமிழகக் கல்வி அமைச்சர்)

தமிழைக் கல்லூரிக் கல்வி மொழியாக ஆக்கிப் பதினைந் தாண்டுகள் ஆகிவிட்டன. குறிப்பிட்ட சில கல்லூரிகளில் பட்டப் படிப்பு வகுப்புவரை மாணவர்கள் தங்கள் பாடங்கள் அனைத்தையும் தமிழிலேயே கற்றுவருகின்றனர். 1969ஆம் ஆண்டிலிருந்து அறிவியல் பாடங்களையும் தமிழிலேயே கற்பிக்க ஏற்பாடு செய்துள்ளோம். தமிழிலேயே கற்பிப்போம் என முன்வந்துள்ள கல்லூரி ஆசிரியர்களின் ஊக்கம், பிற பல துறைகளில் தொண்டு செய்வோர் இதற்கெனத் தந்த உழைப்பு, தங்கள் சிறப்புத் துறைகளில் நூல்கள் எழுதித் தர முன்வந்த நூலாசிரியர்கள் தொண்டுணர்ச்சி இவற்றின் காரணமாக இத் திட்டம் நம்மிடையே மகிழ்ச்சியும் மன நிறைவும் தரத்தக்க வகையில் நடைபெற்று வருகிறது. இவ் வகையில், கல்லூரிப் பேராசிரியர்கள் கலை, அறிவியல் பாடங் களை மாணவர்களுக்குத் தமிழிலேயே பயிற்றுவிப்பதற்குத் தேவையான பயிற்சியைப் பெறுவதற்கு மதுரைப் பல்கலைக் கழகமும் சென்னைப் பல்கலைக்கழகமும் ஆண்டுதோறும் எடுத்து வரும் பெருமுயற்சியைக் குறிப்பிட்டுச்சொல்லவேண்டும்.

வரலாறு, அரசியல், உளவியல், பொருளாதாரம், மெய்ப் பொருளியல், புவியியல், புவியமைப்பியல், மனையியல், கணிதம், இயற்பியல், வேதியியல், உயிரியல், வானியல், புள்ளியியல், விலங்கியல், தாவரவியல், பொறியியல், சட்டம் ஆகிய எல்லாத் துறைகளிலும் மூல நூல்கள், மொழிபெயர்ப்பு நூல்கள் என்ற இரு வகையிலும் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம் வெளியிட்டு வருகிறது.

இவற்றுள் ஒன்றான 'கரிம வேதியியல்' (இரண்டாம் புத்தகம்) என்ற இந் நூல் தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 628ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 663 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

தமிழில் பயிலும் மாணவர்கள் உலக மாணவர்களிடையே சிறந்த இடம் பெறவேண்டும் என்பதே நம் குறிக்கோளாகும். கல்லூரிகளிலும் பல்கலைக் கழகங்களிலும், கலையியற் பாடங் களையும், அறிவியற் பாடங்களையும், தொழில்நுட்ப அறிவுப் பாடங்களையும் பயிலுகின்ற மாணவர்கள் அவற்றைத் தமிழில் பயிலவேண்டும் என்பதை வலியுறுத்தி வருவதற்குக் காரணம், தமிழறிவு வளரவேண்டும் என்பதைவிட, தமிழ் மக்களின் அறிவு ஆற்றல் எளிதாக, விரைவாக வளரவேண்டும் என்பது தான். 'எதிலும் தமிழ் எங்கும் தமிழ்' என்ற குறிக்கோளை நிறைவேற்ற வேண்டிய கடப்பாடு, தமிழகத்து ஆசிரியப் பெருமக்களையும் மாணவர்களையும் சார்ந்ததாகும். தமிழ் நாட்டுப் பல்கலைக் கழகங்களின் பல்வகை உதவிகளுக்கும் ஒத்துழைப்புக்கும் நம் மனம் கலந்த நன்றி உரியதாகுக.

இரா. நெடுஞ்செழியன்

பொருளடக்கம்

பக்கம்

27. அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள்

(Aromatic Compounds)

27-1. *அறிமுகம்*

கரிமச் சேர்மங்களைப் பொதுப்படையாக அலிஃபாட்டிக் சேர்மம், அரோமேட்டிக் சேர்மம் என இரு வகைகளாகப் பிரிக்கலாம். 'அலிஃபாட்டிக்' என்ற பெயர் கொழுப்பு அமிலத்திலிருந்து வந்திருந்தாலும், தற்காலத்தில் திறந்த சங்கிலித் தொடர் சேர்மங்கள் யாவும் இவ்வகையைச் சேர்ந்தவையெனக் கருதப்படுகிறது.

அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களைத் தவிர இயற்கைப் பொருள்களிலிருந்து அனேக மணமுள்ள சேர்மங்களும் பிசின் வகை சேர்மங்களும் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. இவை யாவும் இனிய மணமுள்ளவைகளாக இருப்பதால் இவைகளை அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் என்றழைப்பது வழக்கம். இவைகளில் அனேக சேர்மங்களில் குறைந்தது ஆறு கார்பன் அணுக்களாவது இருக்கின்றன. சக அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களைவிட, கார்பனை அதிக விகிதத்தில் பெற்றவை அரோமேட்டிக் சேர்மங்களாகும். அரோமேட்டிக் சேர்மங்களை வினைகளுக்குட்படுத்தினால் கடைசியில் பென்சீனைச் சேர்ந்த சேர்மங்களே விளைகின்றன. அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் வளையச் சேர்மங்கள். ஆனால், அலிவளையச் சேர்மங்களின் பண்புகளினும் முற்றிலும் மாறுபட்டது.

நிலக்கரியைக் காற்றுப்படாமல் 1000°C—1800°C வெப்ப நிலையில் காய்ச்சி வடித்தால் நான்கு பின்னங்கள் கிடைக்கின்றன. அவையாவன—நிலக்கரி வாயு (coal gas), நிலக்கரித் தார் (coal tar), அமோனியா சேர்த்த நீர்மம், கட்டிக் கரி (coke) ஆகியன.

நிலக்கரித் தாரிலிருந்து இருநூறுக்கும் அதிகமான அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் பிரித்தெடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன. அவைகளில் முக்கியமானவை பென்சீன், டொலுவீன், சைலீன், நாஃப்தலீன், ஆந்த்ரசீன் போன்ற ஹைட்ரோ கார்பன்கள், ஃபீனுல் கிரசால் போன்ற ஃபீனுல்கள், பிரிடீன், குயினேலின் போன்ற கரிமக் காரங்கள் முக்கியமானவை. நிலக்கரித் தாரின் இயைபு நிலக்கரியைக் காய்ச்சி வடிக்கும் வெப்ப நிலையையும் நேரத்தையும் பொறுத்ததாகும். முதலில் நிலக்கரித் தாரிலிருந்து நீரானது மெதுவாகச் சூடுபடுத்தி நீக்கப் படுகிறது. பிறகு பின்னக் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. நிலக்கரித் தாரின் பின்னக் காய்ச்சலால் கிடைத்த பின்னங்கள் :

பின்னம்	வெப்பநிலை நெடுக்கம்	பின்னப் பெயர்	கன அளவு சதவிகிதம்
1.	170°C வரை	இலேசு எண்ணெய் (light oil)	2. 25
2.	170—230°C	நடு எண்ணெய் அல்லது கார்பாலிக் எண்ணெய்	7. 5
3.	230—270°C	கன எண்ணெய் அல்லது கிரியசோட் எண்ணெய்	16.5
4.	270—360°C	பச்சை எண்ணெய் அல்லது ஆன்த்ரசீன் எண்ணெய்	12
5		வாலையில் விடப்பட்ட பிட்ச்	56 (சுமார்)

27—2 பென்சீன் (Benzene)

27—2 (a) தயாரிப்பு

(i) *நிலக்கரித் தாரிலிருந்து*: நிலக்கரித்தாரின் முதல் பின்னமான 'இலேசு எண்ணெய்' அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம், நீர், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசல், நீர் முதலியவைகளால் வரிசைக்கிரமமாகக் கழுவப்படுகிறது. சல்ஃபூரிக் அமிலம் காரச் சேர்மமான பிரிடீன், சல்ஃபர் சேர்மமான தயோஃபீன் (thiophen) முதலியவைகளை நீக்குகிறது. ஃபீனுலைச் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு நீக்குகிறது. கழுவிய பிறகு இலேசு எண்ணெய் மறுபடியும் காய்ச்சி வடிக்கப்படுகிறது. கிடைக்கும் பின்னங்களாவன:

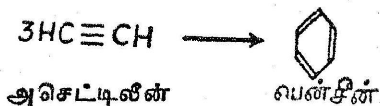
பின்னம்	வெப்ப நிலை	பெயர்	பின்னத்திலிருப் பவை
1.	110°C வரை	90% பென்சால் (Bensol)	70% பென்சீன் 24% டொலுவீன் சிறிது சைலீன்
2.	110—140 °C	சைலீன்	தூய சைலீன் (Xylene)
3.	140—170 °C	பென்சைன் (Benzine) அல்லது நாஃப்தா — கரைப்பான் (solvent naphtha)	சைலீன், கியுமீன் முதலியன.

(ii) *பெட்ரோலியத்திலிருந்து*

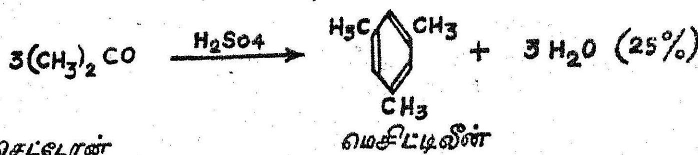
பெட்ரோலியம் பின்னத்திலடங்கிய நாஃப்தா, கிரோசின், வாயு எண்ணெய், முதலியவைகளை ஆவியாக்கி 650°C-ல் வைக்கப்பட்டுள்ள காப்பர் வினைவேக மாற்றியின்மீது செலுத்தினால் ஹைட்ரஜன் நீக்கம், வளையமாக்கல், வெப்பச் சிதைவு (pyrolysis) முதலியவை நிகழ்ந்து 90 சதவிகிதம் வரை பென்சீன், டொலுவீன், எத்தில் பென்சீன், o-சைலீன், p-சைலீன் முதலியவையடங்கிய அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களின் கலவையாக மாற்றமடைகிறது.

(iii) *அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களிலிருந்து*

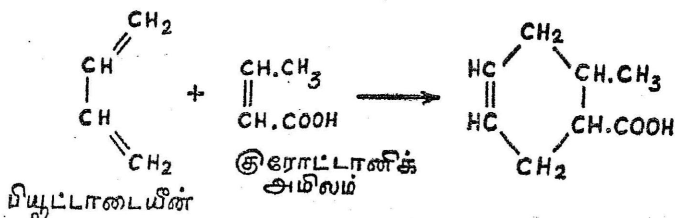
(அ) அசெட்டிலீன் வாயுவைப் பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயின் வழியே, தகுந்த வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், செலுத்தினால் மூன்று அசெட்டிலீன் மூலக்கூறுகள் சேர்ந்து பலபடியாகி ஒரு மூலக்கூறு பென்சீனைக் கொடுக்கிறது.



(ஆ) அசெட்டோனை சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் குறைந்த விளைச்சலில் மெசிட்டிலீன் (Mesitylene) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது 1, 3, 5 — டிரை மெத்தில் பென்சீன் ஆகும்.



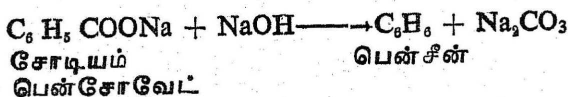
(இ) டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினையால் பியூட்டாடையீன் குரோட்டானிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து பென்சீன் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது.



(ஈ) சிட்ராவ் என்ற திறந்த சங்கிலித் தொடர் டர்ப்பீன் ஆல்டிஹைடு, நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலமும் பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டும் சேர்ந்த கலவையுடன் வினை புரிந்தால் சைமீன் (Cymene) என்ற அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன் விளைகிறது.

(iv) *மற்ற அரோமேட்டிக் சேர்மங்களிலிருந்து*

(அ) சோடியம் பென்சோவேட்டை சோடா சுண்ணாம்புடன் (soda lime) சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் பென்சீன் விளைகிறது.



$$C_6H_5COONa + NaOH \longrightarrow C_6H_6 + Na_2CO_3$$

சோடியம் பென்சோவேட்   பென்சீன்

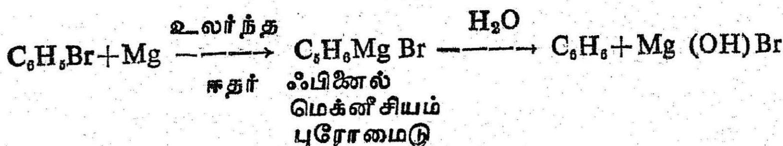
(ஆ) சூடுபடுத்திய சின்க்கின்மீது ஃபீனால் ஆவியைச் செலுத்தினால் ஃபீனால் ஒடுக்கப்பட்டு பென்சீனைத் தருகிறது.



$$C_6H_5OH + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

ஃபினால்   பென்சீன்   சின்க் ஆக்சைடு

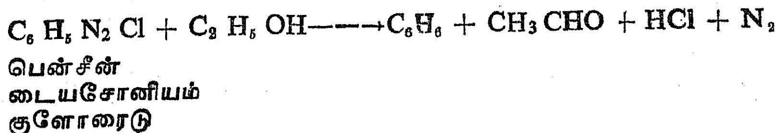
(இ) கிரிகினார்டு வினைப் பொருளான (Grignard reagent) ஃபினைல் மெக்னீசம் புரோமைடுவுடன் நீர் வினைபுரிந்து பென்சீன் உண்டாகிறது.



$$C_6H_5Br + Mg \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{\text{உலர்ந்த}} C_6H_5MgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_6 + Mg(OH)Br$$

ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடு

(ஈ) பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடுவை ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்துக் கொதிக்கவைத்தால் பென்சீன் உண்டாகிறது



$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_6 + CH_3CHO + HCl + N_2$$

பென்சீன்
டையசோனியம்
குளோரைடு

27—2 (b). பென்சீனின் பண்புகள்

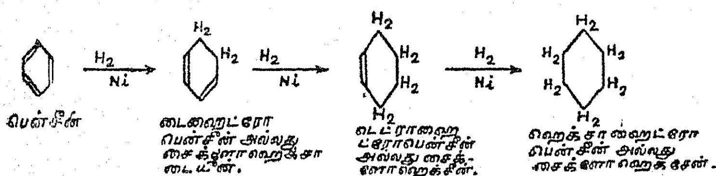
(i) பௌதிகப் பண்புகள்

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 80·4°C. உருகுநிலை 5·5°C. அடர்த்தி எண் 0·88. ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் கரையும். நீரில் மிகச் சிறிய அளவில் கரையும் தன்மையது. அயோடின், பிசின், மெழுகு, கரிமச் சேர்மங்களுக்குக் கரைப்பானாகப் பயன் படுகிறது. புகையுடன் எரியும் தன்மையது. எளிதில் தீப்பற்றிக் கொள்ளும் மணமுடையது.

(ii) வேதிவினைகள்

(அ) ஒடுக்கம் (Reduction)

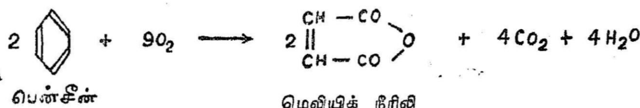
இம் முறையில் ஹைட்ரஜன் வாயு நிக்கல் வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் பயன்படுத்தப் படுகிறது. இதற்கு சபாட்டியர்-சென்டரன் (Sabatier and Senderen) முறை எனப் பெயர். முதலில் ஹைட்ரஜன் சேர்க்கைக்குத் தடங்கல் ஏற்படினும் வினை துவங்கிய பிறகு வேகமாகச் செல்லுகிறது.



(ஆ) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (Oxidation)

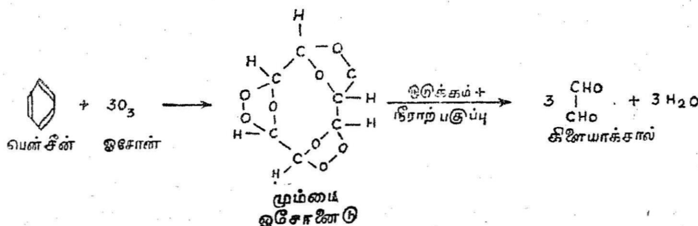
அறை வெப்ப நிலையில் பர்மாங்கனேட்டின் காரக் கரைசலோ குரோமிக் அமிலமோ பென்சீனை ஆக்சிஜனேற்றம்

செய்வதில்லை. உயர் வெப்ப நிலையில், பென்சீன் ஆவி, காற்றுல் வனடியம் பென்டாக்சைடு (Vanadium pentoxide) வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு மெலி யிக் நீரிலியைத் தருகிறது.



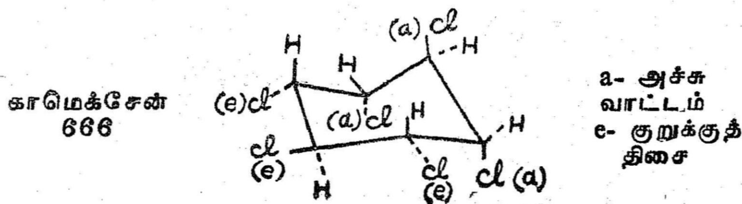
(இ) ஓசோன் பகுப்பு (Ozonolysis)

ஓசோன் ஒலிஃபின் பிணைப்பைக் கண்டுபிடிக்கப்பயன்படும் சேர்மம். பென்சீன் மூலக்கூறுடன் சேர்ந்து மும்மை ஓசோனைடு (tri ozonide) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. மும்மை ஓசோனைடை ஒடுக்கிப் பிறகு நீராற் பகுத்தால் மூன்று கிளையாக்சால் (glyoxal) மூலக் கூறுகள் கிடைக்கின்றன.



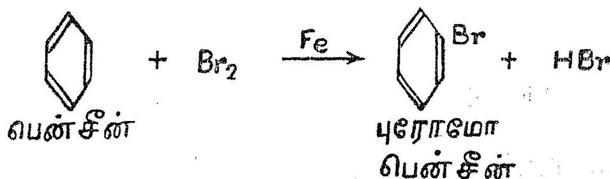
(ஈ) ஹாலஜன் கூட்டு

புற ஊதா ஒளியில் ஒரு மூலக்கூறு பென்சீன் ஆறு குளோரின் அணுக்களுடன் கூட்டுச் சேர்ந்து $C_6H_6Cl_6$ என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதில் ஒன்பது முப்பரிமாண மாற்றியங்கள் (stereo isomers) உண்டு. γ- மாற்றியம் முக்கியமானது. இது காமெக்சேன் (gammexane) அல்லது 666 என்ற பெயரில் பூச்சிக் கொல்லியாகப் பயன்படுகிறது. α, β, γ, δ...என்ற ஒன்பது மாற்றியங்களில் இதுவே குறைந்த அளவில் விளையும் மாற்றியமாகும். காமெக்சேன் மூலக்கூறில் அருகிலுள்ள மூன்று குளோரின் அணுக்கள் அச்சுவாட்டத்திலும் (axial) மற்ற மூன்று குளோரின் அணுக்கள் குறுக்குத் திசையிலும் (equatorial) இருக்கின்றன. அமைப்பைக் கீழே காண்க.



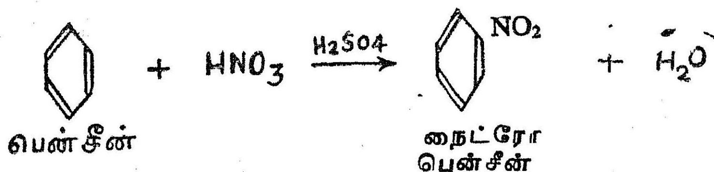
(உ) ஹாலஜன் பதிலீடு

பென்சீன் சேர்மம் குளோரின் அல்லது புரோமினுடன், ஹாலஜன் ஏற்றம் காரணியான (Halogen carrier) இரும்பு அல்லது அலுமினியம் குளோரைடு அல்லது அயோடின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து பதிலீட்டுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



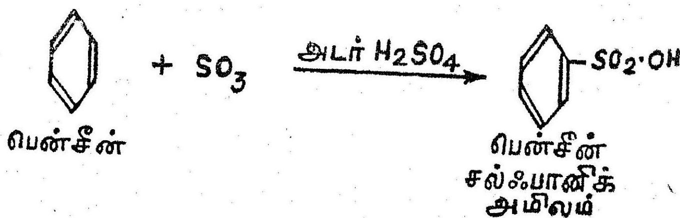
(ஊ) நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் (Nitration)

அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலமும் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையைக் கலவை அமிலம் (mixed acid) என்பர். இக் கலவை அமிலம் பென்சீனை நைட்ரோ பென்சீனாக மாற்றுகிறது.



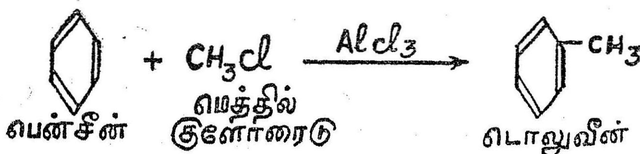
(எ) சல்ஃபான் தொகுதி ஏற்றம் (Sulphonation)

புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது ஓலியம் (Oleum) பென்சீனுடன் வினை புரிந்து பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் என்ற அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



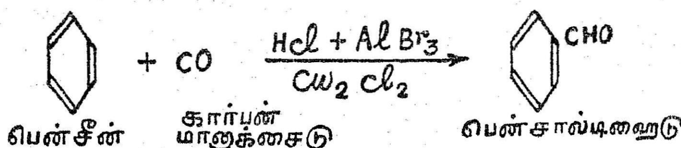
(ஏ) ஃபிரைடல்—கிராஃப்ட்ஸ் வினை (Friedel and Crafts reaction)

பென்சீன், கிளர்வுள்ள ஹாலஜனைக் கொண்ட சேர்மங்களுடன், நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் சேருகிறது. இம்முறையால் பென்சீனிலிருந்து டொலுவீனைப் பெறலாம்.



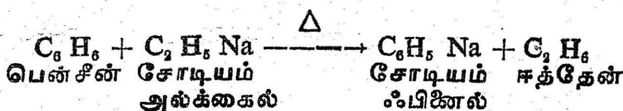
(ஐ) காட்டர்மன்—கோச் தொகுப்பு (Gattermann—Koch Synthesis)

பென்சீனை ஈதர் அல்லது நைட்ரோ பென்சீனில் கரைத்துக் கொண்டு, அதன் ஊடே கார்பன் மானாக்சைடு, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு சேர்ந்த வாயுக் கலவையை, மெதுவாக அலுமினியம், புரோமைடு, சிறிதளவு கூப்ரஸ் குளோரைடு கலந்த கலவை வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் செலுத்தினால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது.



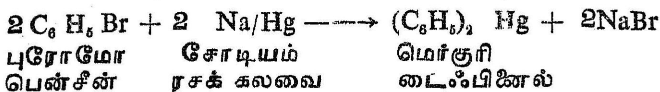
(ஓ) உலோக ஏற்றம்

பென்சீனைக் கார உலோக அல்க்கைலுடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் உலோக ஃபினைல் கிடைக்கிறது.



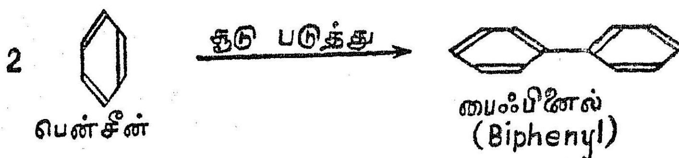
புரோமோ பென்சீனின் சைலீன் கரைசலைச் சோடியம் ரசக் கலவையுடன் சூடுபடுத்தினால் மெர்குரிக் டைஃபினைல் விளை

கிறது. மெர்குரிக் அசெட்டேட்டுடன் சூடுபடுத்தினால் ஃபினைல் மெர்குரிக் அசெட்டேட்டு (C_6H_5—HgO·CO·CH_3) கிடைக்கிறது.



(ஓ) *பென்சீனின் வெப்பச் சிதைவு* (Pyrolysis)

பென்சீன் ஆவியைப் பழுக்கக் காய்ச்சிய இரும்புக் குழாய் வழியாகத் தகுந்த வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் செலுத்தினால் பைஃபினைல் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இம் முறை தொழில் துறையில் பைஃபினைலை அதிக அளவில் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.



27—3. டொலுவீன் $C_6H_5 \cdot CH_3$

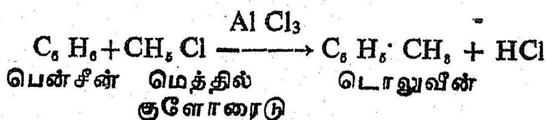
பென்சீனின் படிவரிசையில் அடுத்த சேர்மம் டொலுவீன்.

27—3. (a) *தயாரிப்பு முறைகள்*

(i) *நிலக்கரித் தாரிலிருந்து* கழுவப்பட்ட இலேசு எண்ணெயை 110°C வரை காய்ச்சி வடித்துப் பெற்ற 90 சதவிகித பென்சாலில் 24 சதவிகிதம் டொலுவீன் இருக்கிறது. இதை பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் பிரிக்கலாம்.

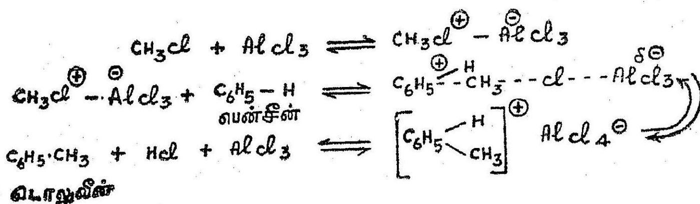
(ii) *ஃப்ரைடல் கிராப்ட்ஸ் வினை*

இவ் வினையில் பென்சீன் வளையத்தில் அல்க்கைல் தொகுதியானது வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் புகுத்தப்படுகிறது. அரோமேட்டிக் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடாகும் இது.



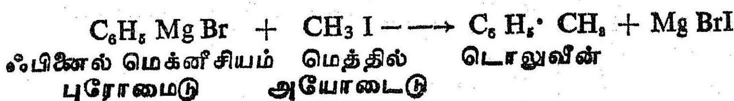
பயன்படும் வினைவேக மாற்றிகள் இரு வகைப்படும். (1) லூயி அமிலங்களான ஹாலைடுகள் $AlCl_3$, BF_3, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ முதலியன. (2) புரோட்டான் அமிலங்களான HF H_2SO_4, H_3PO_4 முதலியன. இருப்பினும் அலுமினியம் குளோரைடே இவ் வினையில் அதிகமாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது. நைட்ரோ பென்சீன் அல்லது கார்பன் டை சல்ஃபைடை கரைப்பானாகப் பயன் படுத்துகிறார்கள். அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுடனிருக்கும் தொகுதி மூவிணையாக விருந்தால் சுலபமாகவும், ஈரிணைத் தொகுதியாக விருந்தால் சற்று மெதுவாகவும், ஓரிணைத் தொகுதியாக விருந்தால் அதைவிட மெதுவாகவும் வினை புரிகிறது. ஹாலைடுகளில் RF > RCl > RBr > RI என்ற வரிசையில் வினை நடக்கிறது. மாறு அல்க்கைல் தொகுதியுடன் பல் அல்க்கைல் தொகுதிகளும் கிடைப்பதால் அதைத் தடுத்த மாறு அல்க்கைல் பென்சீனை அதிக அளவில் கொடுக்க நைட்ரோ பென்சீன் கரைப்பானே சிறந்தது, அல்லது சிறிதளவு ஈதரைச் சேர்க்கலாம்.

வழிமுறை: ஓரிணை ஆல்டிஹைடுகளின் வினையை, பிரவுன் (Brown) என்ற விஞ்ஞானியும் அவரைச் சேர்ந்தவர்களும் 1953 ஆம் ஆண்டில், இரு மூலக்கூறு கருகவர் பதிலீட்டு வினை (S_N2) எனக் காட்டினர். இதன்படி இடைநிலைத் தன்மை மாறு நிலையையுடைய (transition state) அணைவுச் சேர்மம் ஒன்று உண்டாகிறது.



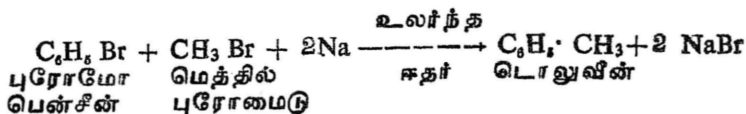
(iii) *கிரிக்னார்டு வினை* (Grignard reaction)

ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடை மெத்தில் அயோடைடுடன் உலர்ந்த ஈதர் கரைப்பானில் வினைபுரியச் செய்து கிடைத்த வினைபொருள் டொலுவீனாகும்.



(iv) வுர்ட்ஸ் —ஃபிட்டிக் வினை

ஈதர் கரைசலிலுள்ள பென்சீனின் ஹாலஜன் வழிப் பொருளை, அல்க்கைல் ஹாலைடு, சோடியம் முதலியவைகளுடன் சேர்த்துப் பல மணி நேரங்கள் சூடுபடுத்தினால் பென்சீனின் படிவரிசைப் பொருள்களைப் பெறலாம்.



$$C_6H_5Br + CH_3Br + 2Na \xrightarrow[\text{ஈதர்}]{\text{உலர்ந்த}} C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,NaBr$$

புரோமோ பென்சீன்   மெத்தில் புரோமைடு   டொலுவீன்

27—3 (b) டொலுவீனின் பண்புகள்

(i) பௌதிகப் பண்புகள்

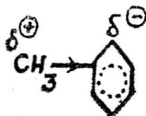
நீர்மம். கொதிநிலை 110°C. அடர்த்தி எண் = 0·867 (20°C). நீரில் கரையாது. ஈதர், ஆல்கஹால், பெட்ரோல், பென்சீன் முதலிய கரிம கரைப்பான்களில் சுலபமாகக் கரையும். மணத்தில் பென்சீனை ஒத்தது. பாஸ்பரஸ், கந்தகம், அயோடின் முதலியவற்றைக் கரைக்கும் தன்மையது.

பென்சீனின் பண்புகள் சிலவற்றையும் மெத்தில் தொகுதியின் பண்புகள் சிலவற்றையும் கொடுக்கிறது.

சாயங்கள், மருந்துகள், சாக்கரின் முதலிய சேர்மங்களைத் தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

(ii) வேதிப் பண்புகள்

டொலுவீனுடைய இரு முனை திருப்பு திறம் 0·4D ஆகும். வளையத்தின் மீது எதிர்மின் சுமையும் மெத்தில் தொகுதி மீது நேர்மின் சுமையும் உடையது. முனைவு கொள்வதற்குக் காரணம் ஃபினைல் தொகுதி அதிக எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடையதே யாகும்.



(அ) ஆக்சிஜனேற்றம்

பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டின் காரக் கரைசலும், குரோமிக் அமிலமும் டொலுவீனை பென்சாயிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5\,COOH$$

டொலுவீன் பென்சாயிக் அமிலம்

இவ் வினை மாறுே அல்க்கைல் வழிப் பொருள் யாவற்றிற்குமே பொதுவானது.

குரோமைல் குளோரைடு டொலுவீனை பென்சால்டிஹைற டாக மாற்றுவது குறிப்பிடத் தக்கது.

(ஆ) ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் (Reduction)

டொலுவீனை ஹைட்ரஜனுல் நிக்கல் வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கிறுல் மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{11}CH_3$$

டொலுவீன் மெத்தில் சைக்ளோ ஹெக்சேன்

(இ) குளோரின் ஏற்றம் (Chlorination)

பக்கத் தொடர் பதிலீடு : புற ஊதா ஒளிக் கதிர்கள் முன்னிலையில், வினை வேக மாற்றிகள் இல்லாதபொழுது, குளோரின் பக்கத் தொடரின் (side chain) ஹைட்ரஜனைப் பதிலீடு செய்கிறது. இது ஒரு தனி உறுப்பு வினையாகும்.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl\cdot$$

தனி உறுப்பு

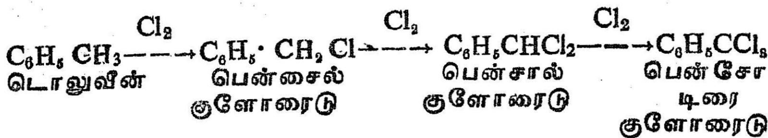
$$C_6H_5CH_3 + Cl\cdot \longrightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + HCl$$

டொலுவீன் பென்சைல் தனி உறுப்பு

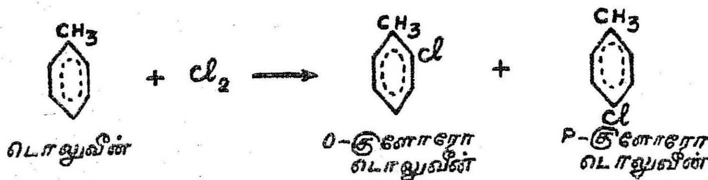
$$C_6H_5CH_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + Cl\cdot$$

பென்சைல் குளோரைடு

இது ஒரு சங்கிலித் தொடர் வினையாகும். புள்ளி எலெக்ட்ரானைக் காட்டுகிறது. அதிக அளவு குளோரினிருந்தால் மற்ற பக்கத் தொடர் ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் பதிலீடு செய்யப்படும்.

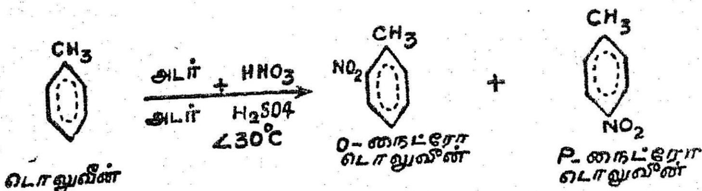


வளைய பதிலீடு: மெத்தில் தொகுதி ஓர் எலெக்ட்ரான் கொடுப்பியாகையால் டொலுவீனில் பென்சீன் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாகிவிட்டது. ஆகையால், டொலுவீன் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளுடன் பென்சீனை விட வேகமாக வினைபுரியும். குளோரினேற்றம் ஓர் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு. ஆகையால், ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணிகளான அயோடின் அல்லது ஃபெர்ரிக் குளோரைடின் முன்னிலையில் சுலபமாக ஆர்த்தோ-பாரா-குளோரோ டொலுவீன் சேர்மங்களைக் கொடுக்கிறது.



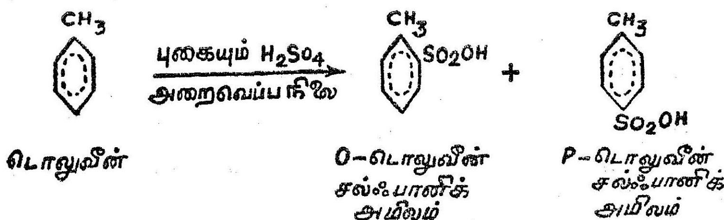
(ஈ) நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம்

டொலுவீன் நைட்ரிக் அமில-கந்தக அமிலக் கலவையுடன் 30°C-ல் வினை புரிந்து, ஆர்த்தோ—பாரா—நைட்ரோ டொலுவீன்களைக் கொடுக்கிறது. வெப்ப நிலையை அதிகரித்தால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நைட்ரோ தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன.



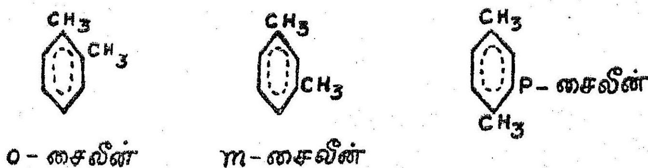
(உ) சல்ஃபான் தொகுதி ஏற்றம்

டொலுவீனைப் புகையும் கந்தக அமிலத்துடன் அறை வெப்ப நிலையில் வினை புரியச் செய்தால் ஆர்த்தோ—,பாரா—டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன. புகையும் கந்தக அமிலத்திற்குப் பதில் சூடான கந்தக அமிலத்தைப் பயன் படுத்தலாம். வெப்பநிலை அதிகரித்தால் அதிக சல்ஃபானிக் தொகுதிப் பதிலீடுகள் வளையத்திலேற்படும்.



27-4. சைலீன்கள் (Xylenes) $C_6H_4(CH_3)_2$

படி வரிசையில் டொலுவீனுக்கு அடுத்தது சைலீன் ஆகும். இவற்றில் மூன்று ஐசோமர்கள் உண்டு. o-சைலின், m-சைலீன் p-சைலீன்கள். எத்தில் பென்சீனையும் இதற்கு ஐசோமராகக் கருதலாம்.

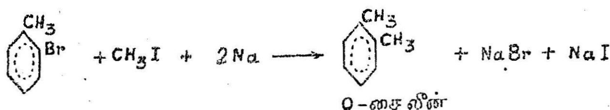


27-4. (a) தயாரிப்பு

(i) நிலக்கரித் தாரிலிருந்து கிடைக்கும் இலேசு எண்ணெயின் பகுதியாக அதிக அளவு m-சைலீனும் குறைந்த அளவில் o-, p-சைலீன்களும் கிடைக்கின்றன. இவை பென்சீன், டொலுவீன் முதலியவைகளுடன் கலந்து கிடைப்பதால் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால்தான் பிரிக்க முடியும். o-சைலீனின் கொதிநிலை 142°C, m-சைலீனின் கொதிநிலை 139°, p-சைலீனின் கொதிநிலை 137°C. இந்த மூன்று கொதி நிலைகளும் மிகவும் நெருக்கமாகவிருப்பதால் வேதியியல் முறையாலேயே இவைகளைப் பிரிக்க முடியும்.

(ii) *வுர்ட்ஸ்-ஃபிட்டிக் முறை*

இம் முறையால் வேண்டிய சைலீனைத் தொகுக்கலாம். வேண்டப்பட்ட ஐசோமருக்குத் தகுந்த புரோமோ டொலுவீனுடன் மெத்தில் புரோமைடை சோடியத்தின் முன்னிலையில் ஈதர் கரைசலில் வினைபுரியச் செய்தால் சைலீன் கிடைக்கிறது. o-சைலீன் வேண்டுமானால் o-புரோமோ டொலுவீனை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டும். m-சைலீன் வேண்டுமென்றால் m-புரோமோ டொலுவீனை எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். p-சைலீன் வேண்டுமென்றால் p-புரோமோ டொலுவீனை எடுத்து வினைபுரிய வேண்டும்.



O-புரோமோடொலுவீன்

(iii) *ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினை*

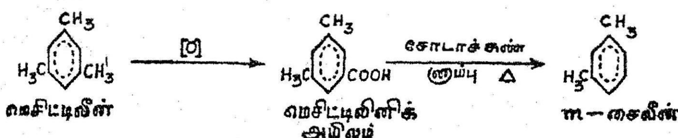
இவ் வினையால் m-சைலீன் ஒன்றே கிடைக்கிறது. p-ஐசோமர் மிகச் சிறிய அளவில் அத்துடன் கிடைக்கிறது.



(iv) m-சைலீன்

m-சைலீனை மாத்திரம் மெசிட்டிலீனிலிருந்து (Mesitylene) கிடைக்கப்பெறலாம்.

மெசிட்டிலீனைச் சாதாரண அடர்வுள்ள நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெசிட்டிலீன் அமிலம் கிடைக்கிறது. அதைச் சோடாச் சுண்ணாம்புடன் காய்ச்சி வடித்தால் m-சைலீன் கிடைக்கிறது.



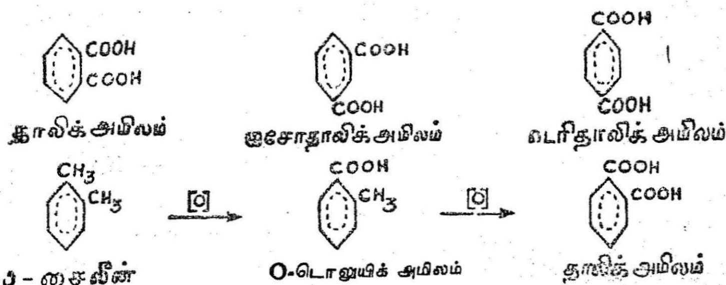
27-4. (b) சைலீன்களின் பண்புகள்

(i) பௌதிகப் பண்புகள்

நிறமற்ற நீர்மங்கள் டொலுவீனைப் போன்ற பண்புகளை யுடையவை. சாயங்கள் தயாரிக்கவும், வைட்டமின் B_2 தொகுக்கவும் சைலீன்களைப் பயன்படுத்துகின்றனர். பெட்ரோலில் கலந்து எரிபொருளாகவும் பயன்படுத்த உதவுகிறது.

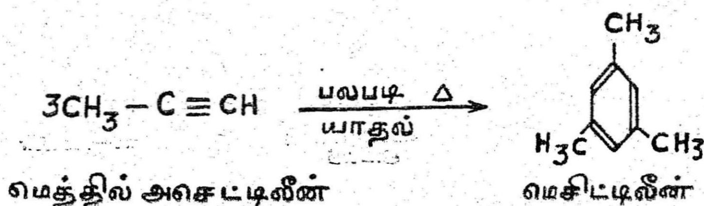
(ii) வேதிப்பண்புகள்

நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலமும், பர்மாங்கனேட்டு கரைசலும் சைலீனிலுள்ள மெத்தில் தொகுதிகளைக் கார்பாக்சில் தொகுதிகளாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கின்றன. o-சைலீன், தாலிக் அமிலத்தையும், m-சைலீன், ஐசோ தாலிக் அமிலத்தையும், p-சைலீன், டெரித்தாலிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கின்றன. ஒரு மெத்தில் தொகுதி மாத்திரம் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப் பட்டால் சைலீன் ஐசோமரைச் சார்ந்த டொலுயிக் அமிலத் தைப் பெறலாம்.

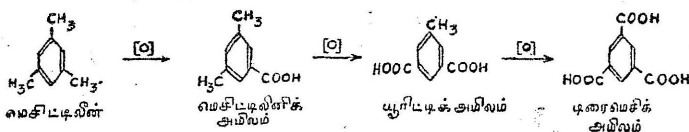


27-5. பென்சீனைச் சார்ந்த மற்ற முக்கிய ஹைட்ரோ கார்பன்கள்

(i) மெசிட்டிலின் (Mesitylene): இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 164°C. மெத்தில் அசெட்டிலீனை (புரோப்பைன்) பழுக்கக் காய்ச்சிய இரும்புக் குழாய் வழியாகச் செலுத்தினால் மெசிட்டிலீன் கிடைக்கிறது.

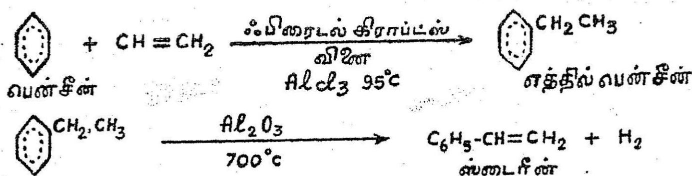


நீருடன் கலந்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டு டிரைமெசிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



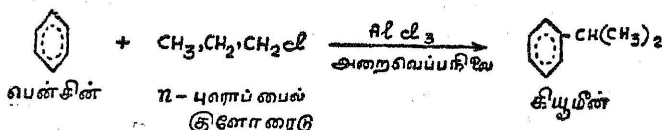
(ii) ஸ்டைரீன் (Styrene) $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$

இதனை வயனைல் பென்சீன் அல்லது ஃபினைல் எத்திலீன் என்று கூறலாம். இது நிலக்கரி தாரில் கிடைக்கிறது. இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 145°C. பல நாட்கள் வைத்திருந்தலோ, சூடுபடுத்தினலோ, பலபடியாகி மெட்டாஸ்டைரீன் (metastyrene) என்ற திண்மத்தை கொடுக்கிறது. ஹைட்ரோகுயினைச் சிறிதளவுச் சேர்த்தால் பலபடி ஆவது தடைபடுகிறது. இரட்டைப் பிணைப்பு இருப்பதால் அடைபடாத சேர்மத்துக்கான வினைகளைக் கொடுக்கிறது. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலத்தைக் ($C_6H_5 \cdot COOH$) கொடுக்கிறது. ஸ்டைரீன் பிளாஸ்டிக் செய்ய பெரிதும் பயன்படுகிறது. எத்தில் பென்சீனிலிருந்து பெருமளவில் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கலாம்.



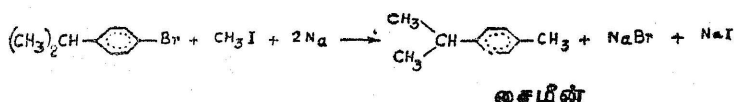
(iii) கியூமின் (Cumene) $C_6H_5—CH(CH_3)_2$

ஐசோ புரோப்பைல் பென்சீனாகும். இதை ஃபிரைடல் கிராப்ட்ஸ் வினையால் பென்ஸினுடன் n-புரொப்பைல் குளோரைடுவை அதிக வெப்பநிலையில் வினைபுரியச் செய்து பெறலாம் 0°C மேல் ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினையில் n-புரோப்பைல் தொகுதியானது ஐசோ புரொப்பைல் தொகுதியாக மாற்றமடைந்து பிறகு வளையத்தில் புகுகிறது. இது நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 152°C. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சுலபமாக நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றமும் நடைபெறச் செய்யலாம்.



(iv) சைமீன் (Cymene)

இது டர்ப்பென்ட்டைன் எண்ணெயை சூடுபடுத்தினால் கிடைக்கிறது. கிராம்பு தைலத்திலிருக்கிறது. இதை பாரா மெத்தில் கியூமின் அல்லது p மெத்தில் ஐசோ புரொப்பைல் பென்சீன் எனலாம். p-புரோமோ ஐசோ புரோப்பைல் பென்சீனை மெத்தில் அயோடைடுவுடனும் சோடியத்துடனும் வினை புரியச் செய்தால் இச் சேர்மம் விளைகிறது.



27·6. பொது அரோமேட்டிக் பண்புகள்

(*a*) ஆறு கார்பன் அணுக்களடங்கிய வளையம் மிகவும் நிலைத்தன்மையுள்ளது, அனேக வினைகளில் வளையம் சிதையாமலிருப்பதைக் காணலாம்.

(*b*) அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள் அடைபடாமலிருப்பினும் உடன் இசைவினால் நிலைத்தன்மையுற்று ஹைட்ரஜன், ஹாலஜன், ஹைட்ரஜன் ஹாலைடு முதலியவைகளுடன் கூட்டுப் பொருள்களை கொடுப்பதில்லை.

(*c*) அசெட்டிலீன் பலபடியாதலால் பென்சீன் விளைகிறது. பெட்ரோலியம் பிளத்தலினாலும் பென்சீன் கிடைக்கிறது. நிலக்கரி சிதைவதாலும், பென்சீன் சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து திறந்த சங்கிலித்தொடர் சேர்மங்கள் பென்சீன் மாதிரி சேர்மங்களை எளிதில் கொடுக்கிறதெனக் கொள்ளலாம்.

(*d*) அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களை சுலபமாக நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்திற்கும் சல்ஃபானிக் தொகுதி ஏற்றத்திற்கும் உட்படுத்த முடியாது. இம்மாதிரி எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளை சுலபமாக பென்சீன் சேர்மங்கள் கொடுக்கின்றன.

(*e*) டையசோனியம் உப்புகளையும், குயினோன் சேர்மங்களையும் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் காணலாம்.

(*f*) அரோமேட்டிக் ஹாலைடுகளை சுலபமாக கருகவர் பதிலீடுக்கு உட்படுத்த முடியாது. அலி ஃபாட்டிக் ஹாலைடுகளை சுலபமாக ஆல்கஹால்களாகவும் அமீன்களாகவும் மாற்றலாம்.

(*g*) அரோமேட்டிக் ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களான ஃபீனோல்கள் அமிலங்களைப் போன்று அமிலத்தன்மையுடையவை. அது கீட்டோ-ஈனோல் இயங்கு சமநிலையை சுலபமாகக் கொடுப்பதில்லை.

27-7. பென்சீனின் உள்ளமைப்பு (Structure of benzene)

(*a*) பகுப்பாய்வும் மூலக்கூறு எடையும் பென்சீனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு C_6H_6 என்று மெய்ப்பிக்கின்றன.

(*b*) ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே மாதிரி

ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்காக புரோமின் அணுவை பதிலீடு செய்தால் ஒரு புரோமோ பென்சீன்தான் கிடைக்கிறது. பென்சீனை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கிடைக்கிறது. ஆகையால் ஆறு கார்பன் அணுக்களும் ஒரு வளையத்தில் இருக்க வேண்டும். ஒவ்வொன்றும் ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுடன் இருக்க வேண்டும். இதை லேடன்பர்க் 1874 ஆம் ஆண்டிலேயே மெய்ப்பித்து விட்டார்.

(*c*) மூன்று இரட்டை பிணைப்புகள் உள.

பென்சீன் டிரை ஓசோனைடுவைத் தருகிறது. பென்சீனை வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்யலாம். இருந்தாலும் மற்ற இரட்டைப்பிணைப்புகளைப் போல், ஹாலஜன் அமிலத்துடன், கூட்டு சேர்மத்தைக் கொடுப்பதில்லை ; குளிர்ந்த வெப்பநிலையில் கார பர்மாங்கனேட்டு கரைசல் பென்சீனுடன் வினை புரிவதில்லை. அதற்கு மாருக ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணிகள் (halogen carrier) முன்னிலையில் ஹாலஜனுடன் வினைபுரிந்து பதிலீட்டு சேர்மத்தைக்

கொடுக்கிறது. ஆகையால் இவ்விரட்டைப் பிணைப்புகள் அசாதாரணமான தன்மையை பெற்றிருக்கின்றன.

(*d*) வெவ்வேறு உருவ அமைப்புகள்

(i) கெகுலி (Kekule) என்பவர் ஒன்றுவிட்டு ஒரு இரட்டைப் பிணைப்புள்ள அமைப்பைத் தந்தார்.



இதில் ஆர்தோ, பாரா சேர்மங்கள் ஏன் அதிகமாக விளை கின்றனவென்பதை காட்டவில்லை.

(iii) இதற்காக கிளாஸ் (Claus) தனது மூலைவிட்ட வாய் பாட்டைத் தந்தார்.



மூலைவிட்ட வாய்பாடு

(iii) டேவார் (1867) என்பவர் பாரா இடம் தனிப்பண்பு பெற்றிருப்பதால் பாரா இடத்தை சேர்த்து அத்துடன் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்பையுடைய அமைப்பைத் தந்தார்.



டேவார் அமைப்பு

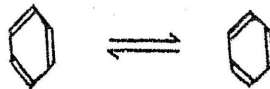
(iv) லேடன்பர்க் (Ladenberg) என்பவர் கெகுலி அமைப் பில் 1,2 வழிப்பொருள் வேறு 1, 6, வழிப்பொருள் வேறு என்ற

விதத்தில் அமைப்பு கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. ஆனால் ஒரே ஆர்த்தோ சேர்மம் தான் விளைவதால் இரண்டு இடங்களும் அமைப்பில் ஒரே மாதிரி இருக்க வேண்டும் என எத்தனித்து அவரது அமைப்பு வாய்பாட்டைத்தந்தார் (1870).



லேடன்பர்க் அமைப்பு

கெகுலி இதை ஒத்துக் கொள்ளவில்லை. அவரது விளக்கப் படி பென்சீனின் கார்பன் அணுக்கள் அதிர்வுக்குட்பட்டு எப்பொழுதுமிருப்பதால் 1, 2க்கு நடுவிலும் 1,6க்கு நடுவி



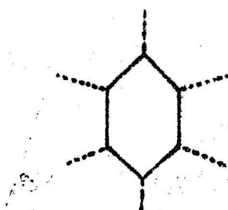
லுமுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பு மாறிக் கொண்டேயிருக்கிறது. ஆகையால் பென்சீனினுள் ஆறு பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரி பண்பையுடையவை என்றனர் (1872).

(v) பேயர் (Baeyer) என்ற விஞ்ஞானி பென்சீனின் தனி பாரா–பிணைப்பை ஒத்துக் கொள்ளவில்லை. ஏனெனில் தனித்த பாரா பண்பையுடைய சேர்மத்தை தொகுக்க முடியவில்லை. பென்சீனின் மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகளில் ஒன்றை நீக்கினாலே பென்சீன் சாதாரண ஒலி∴பின் சேர்மத்தைப் போல் நடந்து கொள்ளுகிறது. இதிலிருந்து நான்காவது கார்பன் பிணைப்பு வளையத்தின் மத்தியை நோக்கியிருக்க வேண்டும் என்றனர். ஆனால் மற்ற பிணைப்புகளுடன் சேர்ந்திருக்க முடியாது. கிளாஸ் அமைப்பைச் சற்று மாற்றி சென்ட்ரிக் (centric) அமைப்பு ஒன்றை தந்தார் (1892). அதை ஆர்ம்-ஸ்ட்ராங்—பேயர் சென்ட்ரிக் வாய்பாடு (Armstrong-Baeyer centric formula) என்பர். ஆனால் இது வளையத்தின் நிலைத் தன்மையை விளக்கவில்லை. பல்வளைய ஹைட்ரோ கார்பன்கள் உருவாவதையும் விளக்கவில்லை.

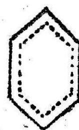


செண்டரிக் அமைப்பு

(vi) 1899 ஆம் ஆண்டில் தியல் (Thiele) என்பவர் பகுதி இணை திறன் (partial valency) முறையில் பென்சீனுக்கு ஒரு அமைப்பைத் தந்தார். இதில் ஒற்றைப் பிணைப்புக்கும் இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் வேறுபாடு இல்லை. பென்சீன் அடை பட்ட தன்மையை உடையது என்பதையும் காட்டுகிறது. தியல் விளக்கப்படி இரண்டு கார்பன் அணுக்களுக்கு நடுவில் ஒரு பிணைப்பு போதுமானது. இரட்டைப் பிணைப்பிருந்தால் அதில் ஒற்றைப் பிணைப்புக்கு அதிகமாக சற்று தான் பயன் படுத்தப் படுகிறது. மற்றும் பாக்கியாக விடப் பட்டுள்ளது. விடப் பட்ட எஞ்சிய பிணைப்பை பகுதி இணைதிறன் என்ற பெயரால் அழைத்தார்.

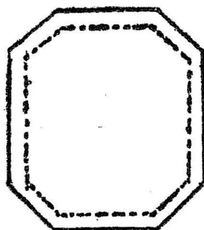


புள்ளிக்கோடு — பகுதிஇணைதிறன்



தியல் அமைப்பு

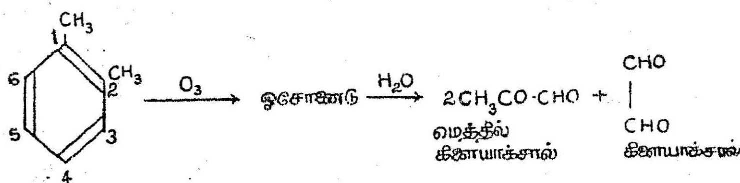
தியல்வாய்ப்பாடு சரியெனக்கொண்டால் சைக்ளோ ஆக்டா டெட்ராஈன் (cyclo octotetraene) என்ற சேர்மமும் பென்சீனைப் போன்று அரோமேட்டிக் பண்புகளைக் கொடுக்க வேண்டும். ஆனால் அது ஒலி∴பினின் பண்புகளைத் தான் கொடுக்கிறது. சைக்ளோ ஆக்டாடெட்ரா ஈனை தொகுத்ததை சோதித்தவர் வில்ஸ்டாட்டர் (Willstatter) என்பவர் ஆவார். இதிலிருந்து தியல் வாய்பாடும் சரியல்லவென தெரிகிறது.



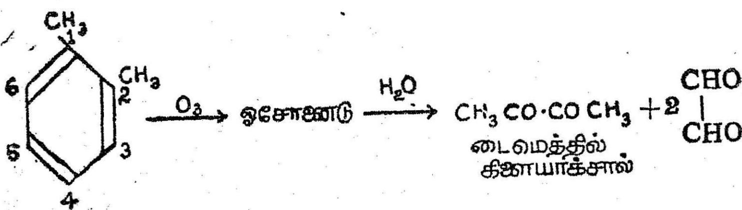
சைக்ளோ ஆக்டாடெட்ரா ஈனின் தியல் அமைப்பு

(e) பென்சீனின் தற்போதைய இணை திறன் பிணைப்பு (Valency bond) வாய்பாடு

(i) 1932 ஆம் ஆண்டில் லெவின், கோல் என்ற இருவரும் (Levine and Cole) பென்சீனில் 1, 2 இடங்களுக்கும், 1, 6 இடங்களுக்கும் நடுவில் இரட்டைப் பிணைப்பு மாறி மாறி வருகிறதென்பதை உறுதிப் படுத்தினர். ஆர்த்தோ சைலீனை ஓசோனுடன் வினை புரியச் செய்து ஓசோனைடுவை விளைவித்து நீராற் பகுத்தும் கிடைத்த பொருள்களிலிருந்தும் இம் முடிவுக்கு வரவேண்டியிருக்கிறது. 1, 2 இடங்களுக்கு நடுவில் இரட்டைப் பிணைப்



பிருந்தால் மெத்தில் கிளையாக்சாலும் கிளையாக்சாலுமே விளையும்.

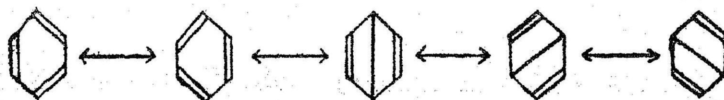


1, 2 இடங்களுக்கு நடுவில் ஒற்றைப் பிணைப்பிருந்தால் ஓசோனைடுவின் நீராற் பகுப்பால் டை மெத்தில் கிளையாக்சாலும்,

கிளையாக்சாலும் விளையும். நடைமுறையில் மூன்று வகைச் சேர்மங்களுமே (மெத்தில்கிளையாக்சால், டைமெத்தில்கிளையாக்சால், கிளையாக்சால்) கிடைப்பதால் கெகுலி கொடுத்த [27-7 (*d*)-(iv)] வாய்பாடே சரியெனக் கொள்ள இடமிருக்கிறது.

(ii) 1963 ஆம் ஆண்டில் டாமலன் (Tamelan) என்பவர் 'டேவார் பென்சீன்' சேர்மம் (*d*(iii)யை பார்க்க) என்ற பைசைக்ளோ ஹெக்சா டையீனை ([2, 2, 0]—hexadiene) தொகுத்துக் காட்டினார். அது பிரிடின் கரைசலில் அறை வெப்ப நிலையில் இரண்டு நாட்கள் அரை வாழ்வை (half life) யுடையது. 90°Cல் பென்சீனாக மாறுகிறது. கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள மூன்று டேவார் அமைப்புகளையும் சேர்த்தால் கிளாஸ் கொடுத்த மூலை விட்ட வாய்பாடுக்குச் சமமாகிவிடும்.

மேலே கூறிய இருகாரணங்களாலும், அனேக பண்புகளை கெகுலியின் வாய்பாடு உணர்த்துவதாலும், அரோமேட்டிக் பண்புகளாலும் கீழே கூறப்பட்ட ஐந்து வாய்பாடுகளின் உடன் இசைவு கலப்பே (resonance hybrid) பென்சீனின் அமைப்பு என்ற முடிவுக்கு வந்திருக்கின்றனர். பென்சீனின் உடன் இசைவு ஆற்றல் (resonance energy), சைக்ளோ ஹெக்சீனை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்யத் தேவையான ஆற்றலை நியமமாக எடுத்துக்கொண்டு பார்த்ததில், 36 கி. காலரியாகும். உடன் இசைவே பென்சீனுக்கு நிலைத் தன்மையும், அரோமேட்டிக் பண்புகளையும் கொடுக்கிறது.

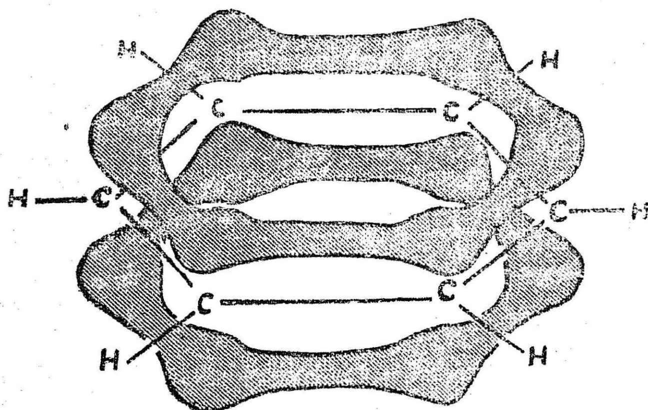


C—C பிணைப்பின் நீளம் (ஈத்தேன், புரோப்பேன் சேர்மங்கள்) 1.54°A எத்திலீனிலுள்ள இரட்டை பிணைப்பின் நீளம் 1.33°A X-கதிர் ஆய்வின் படி பென்சீன் தட்டையாக ஒரே தளத்தில் இருப்பதாகவும் C—C பிணைப்பு நீளம் 1.397A° என்றும் தெரிகிறது. தட்டையாக இருப்பது இரட்டைப் பிணைப்பைக் காட்டுகிறது. ஆனால் பிணைப்பு நீளமோ ஒற்றைப் பிணைப்புக்கும் இரட்டைப் பிணைப்புக்கும் நடுவிலுள்ளது. இதிலிருந்து உடனிசை மெய்ப்பிக்கப்படுகிறது. பென்சீனின் எல்லா பிணைப்புகளும் ஒரே மாதிரியிருக்கிறதென்பதும் தெரிகிறது, உடனிசை

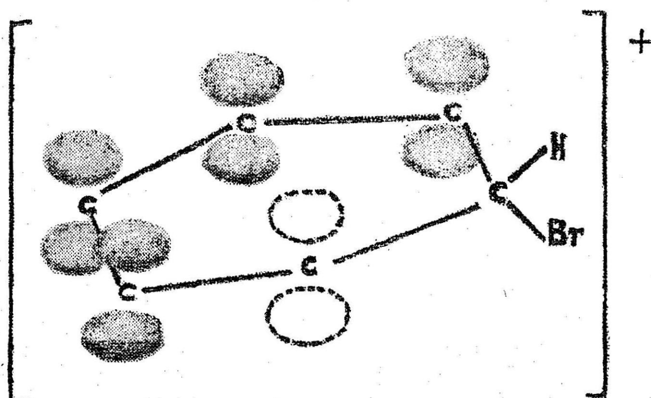
வில் முதலிரண்டு கெகுலி வாய்பாடுகளின் பங்கு சுமார் 80 சதவிகிதமாகும். மற்ற மூன்று டேவார் வாய்பாடுகளின் பங்கு எஞ்சிய சுமார் 20 சதவிகிதமாகும்.

(f) பென்சீனின் தற்போதைய மூலக்கூறு மண்டல (Molecular orbital) வாய்பாடு

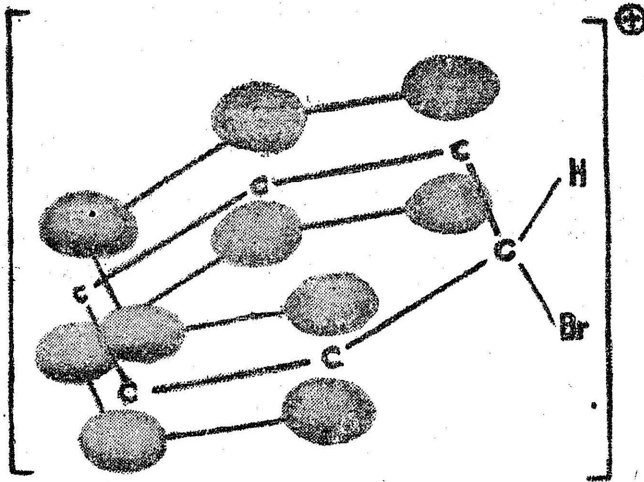
கார்பனின் எலெக்ட்ரான் அமைப்பு $6C^{12}$—$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ ஆகும். வெளியிலுள்ள எலெக்ட்ரான்கள் $2S^2\ 2p^2$ எலெக்ட்ரான்களாகும். இவையே பிணைப்பில் ஈடுபடுபவை, 2S மண்டலத்திலுள்ள ஓர்



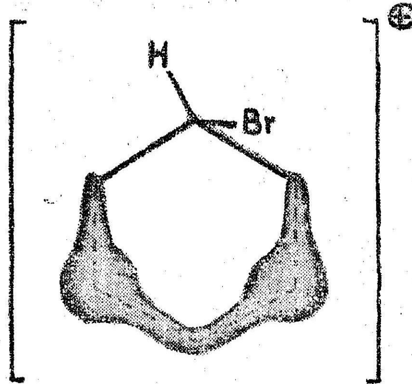
27—1. பென்சினில் π மூலக்கூறு ஆர்பிட்டல்



27—2. (a) பென்சீனின் புரோமினேற்றத்தின் பொழுது கார்பனின் p-ஆர்பிட்டல்களை புள்ளிக் கோடிட்ட ஆர்ப்பிட்டல் எலெக்ட்ரானை தரவில்லை.

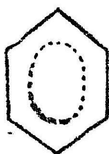


எலெக்ட்ரானை 2p மண்டலத்திற்கு கொண்டு வந்த பிறகு அமைப்பானது 2s, 2px, 2py 2pz ஆகும். இதில் முதல் மூன்றும் கலந்து சீர்மையுள்ள மூன்று இனக் கலப்பு மண்டலங்களை கொடுக்கின்றன. sp^2 இனக்கலப்பு எலெக்ட்ரான் மண்டலம் (Sp^2 hybridised electron orbital) என இதற்கு பெயர். இதுவே எத்திலீனில் இரட்டைப் பிணைப்பை கொடுப்பதும் பென்சீனில் பிணைப்பைக் கொடுப்பதும் ஆகும். இம் மூன்று கார்பன் இனக்



கலப்பு மண்டலத்தில் இரண்டு நடுகார்பனுடன் பக்கத்து இரண்டு கார்பன் அணுக்களை பென்சீன் வளையத்தில் பிணைக்க பயன்படுகிறது. மற்ற ஹைட்ரஜன் அணுவின் S எலெக்ட்ரான் மண்டலத்துடன் பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கிறது. இம் மூன்று

எலெக்ட்ரான் மண்டலங்களும் ஒரே தளத்திலிருக்கின்றன. இரண்டு பிணைப்புகளின் இடைகோணம் 120°. விடப்பட்ட தனி p மண்டலம், sp^2 இனக்கலப்பு மண்டலத்திற்கு, செங்குத்தாக உள்ளது. இதை π-மண்டலம் என்பர். Sp^2 இனக்கலப்பு மண்டலத்தாலான பிணைப்புக்கு σ-பிணைப்பு என்று பெயர். பென்சீனிலுள்ள ஆறு கார்பன் அணுக்களுக்கும் π-எலெக்ட்ரான் மண்டலங்கள் உள. இவை ஒவ்வொன்றும் 8-போன்ற உருவமுடையது. இவை ஆறும் சேர்ந்து பென்சீன் தளத்திற்கு மேலும் கீழும் படத்தில் காட்டியுள்ள மூலக்கூறு உள்ளடங்கா (delocalized) π-எலெக்ட்ரான் மண்டலத்தாலான பிணைப்பைத் தருகிறது. இதையொட்டியே தற்காலத்தில் பென்சீன் கீழே யுள்ள அமைப்பு வாய்பாட்டால் குறிக்கப்படுகிறது.



27-8. *பென்சீனில் பதிலீடு* (Substitution in benzene)

பதிலீடுகளில், முக்கியமாக அரோமேட்டிக் பதிலீடுகளில், மூன்று விதம் உண்டு. ஒன்று எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு, (electrophilic substitution) இரண்டாவது கருகவர் பதிலீடு (nucleophilic substitution), மூன்றாவது தனி உறுப்பு பதிலீடு. இப் பெயர்களின் காரணம் பதிலீடு செய்யும் கரணிகளாலான தாகும்.

27-8. (a) *எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு*

நைட்ரோ ஏற்றம் (nitration), ஹாலஜன் ஏற்றம், சல்ஃபோன் ஏற்றம் (sulphonation) ஃப்ரைடல்—கிராபட்ஸ் வினை முதலியவையாவும் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினைகளாகும். எலெக்ட்ரான் கவர் கரணிகள் முதலில் பென்சீன் வளையத்திலுள்ள π-எலெக்ட்ரான்களை தாக்குகின்றன. பென்சீன் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமுள்ள சேர்மமாதலால் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளே அதிகமாகக் காணலாம். மிகக் குறைந்த அளவிலேயே கருகவர் பதிலீடுகள் நடைபெறும்.

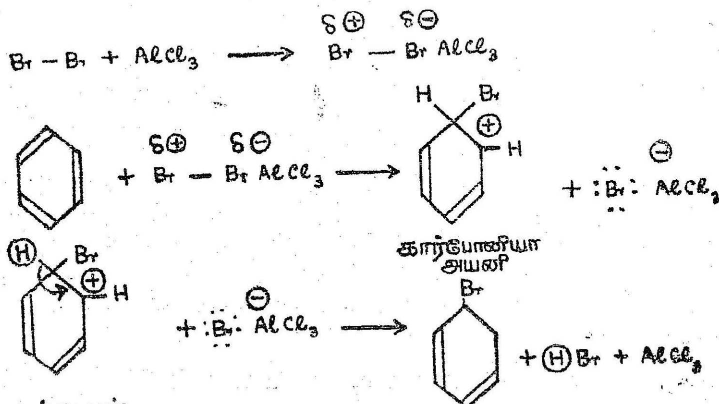
π எலெக்ட்ரான்களை தாக்கிக் கவர்ந்த பிறகு ஒரு கார்போனியம் அயனி (நேர்மின் தன்மையுடையது) அமைப்பு உருவாகிறது. இந்த இடைநிலை அமைப்பு உடனிசைவால் நிலைத்

தன்மையை பெறுகிறது. இது σ-அணைவு என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. இரண்டாவது படியாக σ-அணைவிலுள்ள புரோட்டான் நீக்கப்படுகிறது. π எலெக்ட்ரான் அமைப்பும் திரும்பத் தோன்றுகிறது. இப்பதிலீட்டு வினையால் ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைந்து காணப் படுகிறது. படம் (27-2)யை பார்க்கவும்.

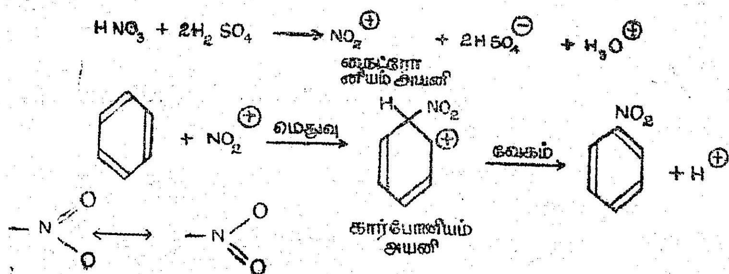
(i) *ஹாலஜன் ஏற்றம்*



வழிமுறை

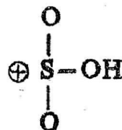


ii) *நைட்ரோ ஏற்றம்*



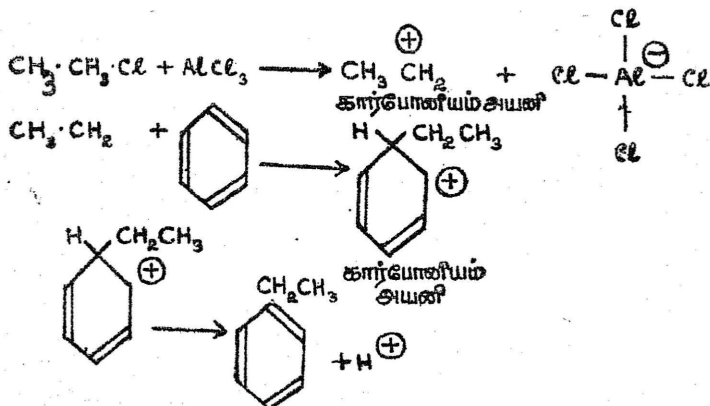
(iii) சல்ஃபான் ஏற்றம்

அரோமேட்டிக் வளையத்தின் மீது தாக்கும் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி



(iv) ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினை

இது ஒரு கார்போனியம் அயனி வெளியிலிருந்து பென்சீன் மூலக்கூறுவைத் தாக்குகிறது, மற்ற வினைகள் மேற்கூறிய வாறே. அல்க்கைல் ஹாலைடு வீரியமுள்ள லூயி அமிலமான அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து கார்போனியம் அயனியை முதலில் விளைவிக்கிறது. வெளி கார்போனியம் அயனி வளையத்தில் ஒரு கார்போனியம் அயனியை தோற்று விக்கிறது.



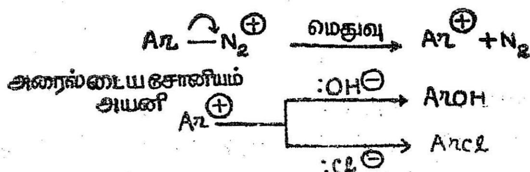
27-8. (b) கருகவர் பதிலீடு

பென்சீனில் கருகவர் பதிலீடுகள் மிகச் சிலவேயாகும். இதை ஒற்றை மூலக்கூறு வினை, இரட்டை மூலக்கூறு வினையென இரண்டாக பிரிக்கலாம்.

(i) ஒற்றை மூலக்கூறு வினை

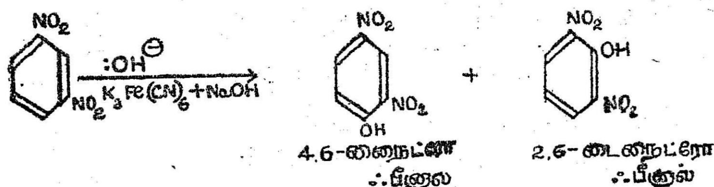
இது அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் காண்பதரிது. இதில் அரைல் டை அசோனியம் அயனி (நேர்மின் அயனி) ஓர்

உதாரணமாகும். இது முதலில் ஹைட்ரஜனாகவும் அரைல் அயனியாகவும் சிதைகிறது. அரைல் அயனி நீருடன் கலந்து (அதாவது கருகவர் ஹைட்ராக்சைடு அயனி) ∴பீனாலையும், கருகவர் குளோரின் அயனியுடன் சேர்ந்து குளோரோ சேர்மத்தையும் கொடுக்கிறது.

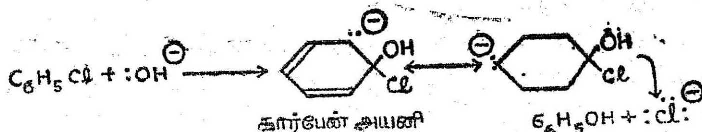


(ii) இரு மூலக்கூறு பதிலீட்டு வினைகள்

(i) OH⊖ அயனி ஒரு கருகவர் தொகுதி. ஆகையால் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைந்த இடத்தையே நாடும். m-திசை காட்டும் (m-orienting) தொகுதிகள் பென்சீன் வளையத்தின் O,p, இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை குறைக்கின்றன. ஆகவே இவ்விடங்களை ஹைட்ராக்சைடு அயனி சென்றடைந்து பதிலீடு செய்கிறது. நைட்ரோ தொகுதி ஒரு மெட்டா திசை காட்டும் தொகுதியாகும்.



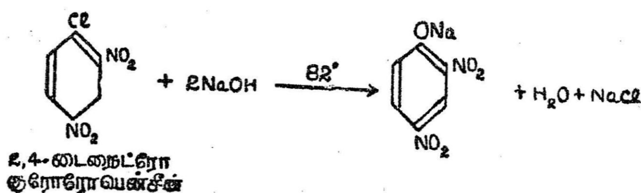
(ii) அரோமேட்டிக் ஹாலைடுகளின் ஹாலஜன், ஹைட்ராக்சைடு தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுவதும் கருகவர் பதிலீடேயாகும்.



இவ்வினை 370°Cல் நடைபெறுகிறது.

P-நைட்ரோ குளோரோ பென்சீனில் இந்த பதிலீடு 150°C லேயே நடைபெறுகிறது. ஏனெனில் கார்பேன் அயனி

குளோரோ பென்சீனை விட p-நைட்ரோ குளோரோ பென்சீனில் சுலபமாக கிடைக்கிறது. 2, 4—டை நைட்ரோ குளோரோ பென்சீனை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர்க் கரைசலுடன் வெப்பப்படுத்தினாலோ 2, 4-டை நைட்ரோ ∴பீனால் கிடைக்கிறது. ஏனெனில் இதில் கார்பேன் அயனி மிக சுலபமாக விளைகிறது.



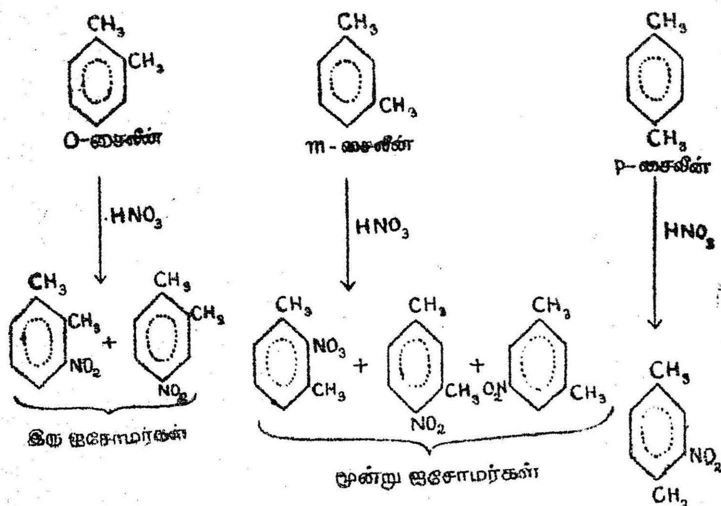
இதிலிருந்து நாம் அறிந்து கொள்வது; பென்சீன் வளையத்தில் முன்னதாக எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளிருந்தால் கரு கவர் பதிலீடு சுலபமாக நடைபெறுகிறது. கருகவர் தொகுதிகள் முன்னதாகவே வளையத்திலிருந்தால் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் சுலபமாக பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீட்டு வினையால் நுழைகின்றன.

27-9. *பதிலீட்டுத் தொகுதிகளை வழிப்படுத்துதல்* (Orientation)

27-9. (a) *கார்னரின் அடிப்படைமுறை* (Korner's absolute method)

டபிள்யூ. ஜி. கார்னர் என்பவர் இம்முறையை முதன் முதலாக 1874 ஆம் ஆண்டில் பயன்படுத்தினார். நெறிப் படுத்த வேண்டிய பதிலீட்டு சேர்மத்தில் மேலும் பதிலீடுகளைப் புகுத்தி ஒவ்வொரு ஐசோமரும் எவ்வளவு பதிலீட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்க முடியுமென்பதை நிர்ணயிப்பதே இம் முறையாகும்.

பின்வரும் எடுத்துக்காட்டில் O-சைலீன் இரண்டு மானோ நைட்ரோ சைலீன்களை கொடுக்கிறது. m-சைலீன் மூன்று மானோ நைட்ரோ ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது. p-சைலீன் ஒரு நைட்ரோ சேர்மத்தை மாத்திரம் தருகிறது. இது ஒரு சிறந்த முறையாகவிருப்பினும் ஐசோமர்களை பிரித்



தெடுப்பது சுலபமல்ல. சில ஐசோமர்கள் சிறிய அளவில் கிடைப்பதால் அவைகளை கண்டுபிடிப்பது கடினம். ஐசோமர்களின் எண்ணிக்கையிலிருந்து மூல சேர்மத்தின் தொகுதிகளின் இடத்தைக் கண்டுபிடிக்க வேண்டும்.

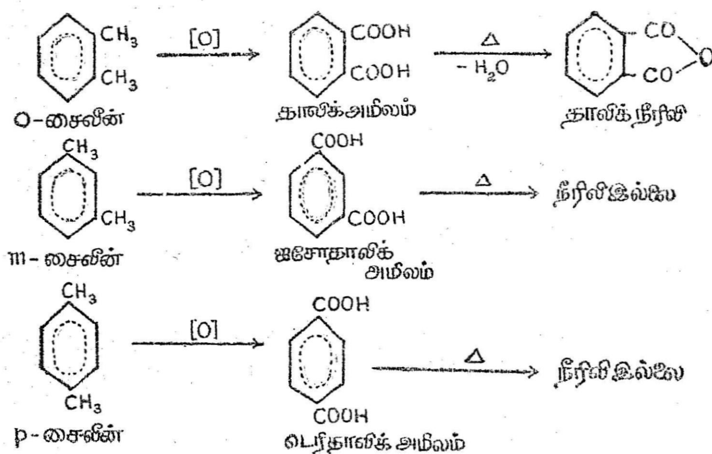
27-9. (b) தெரியாத சேர்மத்தை தெரிந்த சேர்மமாக மாற்றுவது

சைலீன்களையே மறுபடியும் எடுத்துக்காட்டுகளாகக் கொள்ளலாம். சைலீன்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இரு கார்பாக்சி தொகுதிகளாக மாறுகிறது. O-சைலீன் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் ஆர்த்தோ இடத்தில் இரு கார்பாக்சி தொகுதிகளையுடைய அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது தாலிக் அமிலமாகும். இது சுலபமாக வளைய நீரிலியை கொடுக்கிறது. இதுவே ஆர்த்தோ இடங்களில் கார்பாக்சி தொகுதிகளிருப்பதை ஊர்ஜிதம் செய்கிறது.

m-சைலீன்-ஆக்சிஜனேற்றத்தால் ஐசோதாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஐசோதாலிக் அமிலத்திலுள்ள கார்பாக்சி இடங்கள் தெரிந்திருப்பதால் மூல சேர்மம் m-சைலீன் என்று எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது.

p-சைலீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டெரிதாலிக் அமிலமென்ற p-டை கார்பாக்சி பென்சீன் கிடைக்கிறது. 1592

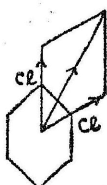
ஆம் ஆண்டில் டபிள்யூ பர்க்கின் (ஜீனியர்) என்பவர் சைக்ளோ ஹெக்சேன் என்ற சேர்மத்திலிருந்து டெரிதாலிக் அமிலத்தைத் தொகுத்துக் கார்பாக்சி தொகுதி பாரா இடங்களிலிருப்பதைக் கண்டறிந்தார். இதிலிருந்து மூல சேர்மம் p-சைலீன் எனத் தெரிகிறது.



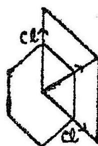
27-9. (c) இரு முனை திருப்புத்திறம் முறை

இம்முறையை பதிலீடுகள் அணுவாகவோ, சிறிய தொகுதிகளாகவோ இருந்தால்தான் பயன்படுத்தலாம். இரு முனைத் திருப்புத்திறம் பதிலீடுகளையும், பதிலீடுகளின் இடைகோணத்தையும் பொருத்ததாகும். பென்சீனின் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் பூஜ்யம். ஆர்த்தோ சேர்மமாயிருந்தால் இரு பதிலீட்டு தொகுதிகளுக்கு இடையேயுள்ள கோணம் 60°; மெட்டா சேர்மத்தில் 120°; பரா சேர்மத்தில் 180°. பாரா சேர்மத்தின் இரண்டு பதிலீடுகளும் ஒரே தொகுதியாகவிருந்தால் இரு முனைத் திருப்புத்திறம் பூஜ்யமாகும். ஆர்த்தோ ஐசோமரில் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் அதிகமாகவிருக்கும். மெட்டா ஐசோமரின் இருமுனைத் திருப்புத்திறம் ஆர்த்தோவின் மதிப்பை விட குறைவானதாகும்,

p-பதிலீட்டு சேர்மத்தில் பதிலீட்டு தொகுதி ஒரே தொகுதியாகவிருப்பினும் நெடுக்கை தொகுதியாகவில்லாவிடில் இரு முனைத் திருப்புத்திறத்தைக் கொடுக்கும்.



o-டைகுளோரோ பென்சீன்



m-டைகுளோரோ பென்சீன்



p-டைகுளோரோ பென்சீன்

Mகணக் = 2.67D கிட்டது   Mக = 1.55D   Mஅ = 1·88D   M=O

27-9.(d) *புறச்சிவப்பு நிறமாலை முறை* (Infrared spectra method)

இம்முறை எளியது. நம்பிக்கையுடையது. இதற்கு புறச் சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலை (absorption spectra) பயன்படுத்தப் படுகிறது.

1, 2—பதிலீட்டு சேர்மங்கள் 770—735 செ.மீ $^{-1}$ அலை எண்ணிலும் ; 1, 3—பதிலீட்டு சேர்மங்கள் 800—750 செ.மீ $^{-1}$ அலை எண்ணிலும் ; 1, 4—பதிலீட்டு சேர்மங்கள் 840—810 செ.மீ $^{-1}$ அலை எண்ணிலும் உட்கவர் பட்டையை கொடுக் கின்றன. 1, 2, 3— ; 1, 2, 4— ; 1, 3, 5— போன்ற மும்மை பதிலீட்டுக்கான உட்கவர் பட்டைகளும் (absorption band) உள.

27—10. *பதிலீட்டு தொகுதியின் வழிபடுத்தும் திறம்* (Orienting influence of substituents)

27—10. (a) *எலெக்ட்ரான் அடிப்படையில் நெறிபடுத்துதல்*

முக்கியமாக ஒற்றை பதிலீடுவிலிருந்து இரட்டை பதிலீடு களுக்கு செல்வதே முக்கியமாக இங்கு கருதப்படும். இரட்டைப் பதிலீட்டில் O—p,—; m—, மூன்று வினை பொருள்களும் ஒருங்கே கிடைக்கின்றன. சில சமயங்களில் மிகச் சிறிய அளவில் மெட் டாவும், வேறு சமயங்களில் மிகச் சிறிய அளவில் ஆர்த்தோ பாராவும் கிடைக்கின்றன. கூறும் பொழுது சிறிய அளவில் கிடைப்பதைக் கணித்து கூறுதல் வழக்கம். (27—8b) ல் கூறப்

பட்டதை தவிர மற்ற பதிலீடுகள் யாவும் எலெக்ட்ரான் அடர்வு அதிகமுள்ள இடைத்தையே நாடுகின்றன.

கருகவர் தொகுதி (2—ம் : — CH_3) முதலிலேயே பென்சீன் வளையத்தில் புகுந்து விட்டால் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகரித்து இரண்டாவது எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடு நுழைவது சுலபம் முதலிலேயே எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி (உ-ம் : NO_2) பென்சீன் வளையத்தில் புகுந்து விட்டால் பென்சீன் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைந்து விடுகிறது, ஆகையால் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீட்டு வினை மெதுவாக நடைபெறுகிறது.

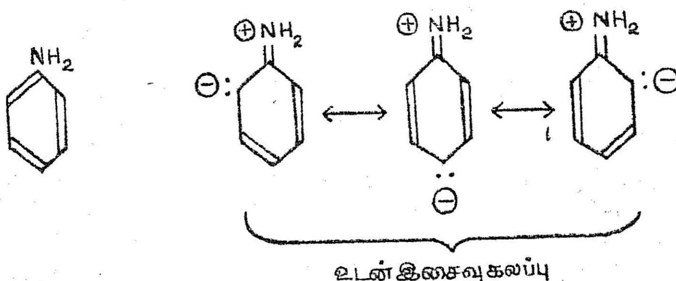
ஆர்த்தோ, பாரா திசைக்காட்டி

—O, $-NH_2$, $-NR_2$, —OH சக்தி வாய்ந்தவை

—OR,—NHCOC—O·COR சற்று குறைந்த சக்தி

—R,—Ar,—ஹாலஜன் மிகக் குறைந்த சக்தி.

உதாரணமாக—NH_2 தொகுதியையுடைய வளையத்தில் ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் எலெக்ட்ரான் சுமை அதிகமாகவுள்ளதை கீழே காண்க. O—,p- இடங்களை நாடியே எலெக்ட்

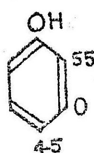


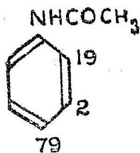
உடன் இசைவு கலப்பு

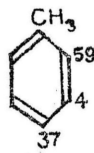
ரான் கவர் தொகுதிகள் வந்தடைகின்றன. ஆகையால் அமினோ தொகுதி, $-NH_2$ ஆனது O—,p திசை காட்டியாகும்.

இம் மாதிரியே ∴.பினால், அசெட்டினிலைடு, டொலுவீன், சேர்மங்களிலும், O—p இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாயிருப்பதால் O—,p சேர்மங்களே அதிக அளவில்

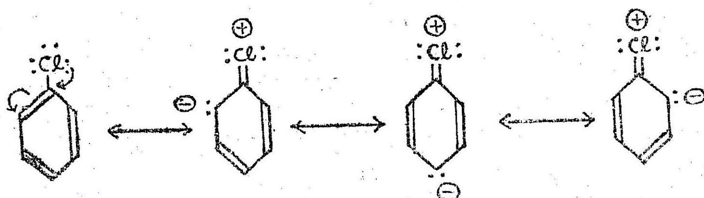
விளைகின்றன. இவைகளை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்து கிடைத்த O-,p-;m—, சேர்மங்களின் விகிதம் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.





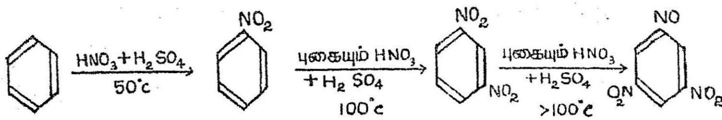


ஹாலோ பென்சீனின் O—,p- பதிலீட்டுவினை சற்று மாறுபட்டதாகவிருக்கிறது. ஹாலஜன் அணுக்கள் எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளாகும். ஆகையால் ஹாலோ பென்சீனின் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைவு. இதை ஈடுகட்ட ஹாலஜன் அணுவிலுள்ள பங்கு பெருத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் பென்சீன் வளையத்துடன் உடன் இசைவு கொண்டு c—,p—, இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியை ஏற்படுத்துகின்றன. ஹாலோ பென்சீனில் தூண்டல் விளைவும் (I-effect) உடனிசைவு விளைவும் (M-effect) ஒருங்கே இயங்குகின்றன.

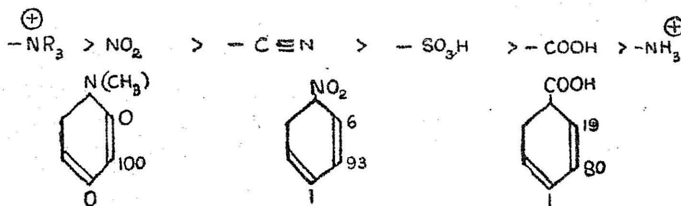


மெட்டா பதிலீடு

நைட்ரோ ஏற்றம், சல்ஃபான் ஏற்றம், ஃபிரைடல்—கிராப்ட்ஸ் வினை போன்றவைகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பதிலீடுகள் பென்சீன் வளையத்தில் ஏற்படுவது கடினம். முன்பு கூறியதுபோல் ஒற்றை பதிலீட்டு பென்சீன் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைந்து காணப்படுவதே இதற்கு காரணம். நிபந்தனைகளை தீவிரப்படுத்தி இரண்டாவது பதிலீடை புகச் செய்யலாம். வளையம் ஊக்கமிழந்து O—,p— இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைவால் பதிலீடு சாதாரண எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியுள்ள மெட்டா இடத்திற்கு போக வேண்டியிருக்கிறது. ஆகையால் m–பதிலீடு வினைகள் ஊக்கமிழந்தவை. மெதுவானவை.

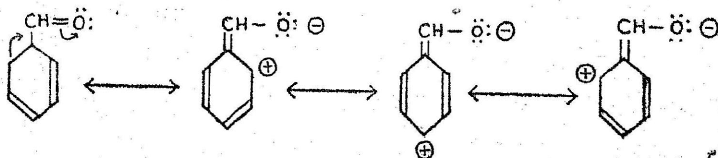


ஒவ்வொரு பதிலீட்டுக்கும் வெப்பநிலை அதிகரிப்பதை காண்க. கீழேயுள்ள மெட்டா திசைக்காட்டித் தொகுதிகளின் திறன் இடமிருந்து வலம் குறைந்திருக்கிறது.



இரட்டை பதிலீடுகளின் சதவிகிதம் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது இவை நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்தின் பொழுது கிடைத்த இரட்டை பதிலீடுகள் ஆகும்.

நைட்ரோ தொகுதி, சல்ஃபான் தொகுதியைப் போல் ஃபார்மைல் தொகுதியும் ஒரு மெட்டா திசை காட்டித் தொகுதியேயாகும். இது ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதி. இது முதலில் பென்சீனில் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருந்தால் வளையத்தின் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி குறைந்து ஊக்கமிழந்து காணப்படுகிறது. O—,p- இடங்களில் எலெக்ட்ரான் அடர்வு குறைந்து நேர்மின் சுமையுடையதாகி விடுகிறது. ஆகையால் O— ,p— இடங்களை நோக்கி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் வரா. பிறகு மெதுவாக எலெக்ட்ரான் அடர்வு சராசரி நிலையிலுள்ள மெட்டா இடத்தை நாடி எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகள் வரும் வினை வேகம் m- பதிலீட்டில் குறைவு.



27—10. (b) கிரம்பிரௌன் விதி (Crum Brown's rule)

1892 ஆம் ஆண்டில் கிரம் பிரௌன் என்ற ஆங்கில விஞ்ஞானி இவ்விதியை அனுபவரீதியில் வெளியிட்டார். பென்சீன் வளையத்தில் முன்னதாகவே ஒரு பதிலீடு இருக்கும் பொழுது புகும் தொகுதி எவ்விடத்தை பதிலீடு செய்யுமென்பதை இவ் விதி விளக்குகிறது. இவ்விதியின் படி X என்ற பதிலீடு முன்னதாகவே வளையத்தில் இருந்து, HX சேர்மத்தை சுலபமாக HOX சேர்மமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய முடியாவிடில் புகும் தொகுதி O—,p—, இடங்களுக்குச் செல்லும்; சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய முடிந்தால் புகும் தொகுதி m—இடத்தை அடையும். இதற்கு ஒரு விதி விலக்கு மெத்தில் தொகுதியாகும். $-CH_3$ தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் சேர்மம் CH_4. இதை சுலபமாக CH_3OH ஆக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம். இருந்தும் அது ஒரு O—p—, திசை காட்டும் (directing) தொகுதியாகவேயிருக்கிறது

X	H X	HOX	திசை காட்டும் விளைவு
$-OH$	H_2O	H_2O_2 (சுலபமல்ல)	O—,p—
$-NO_2$	HNO_2	HNO_3 (சுலபம்)	m—
$-Cl$	HCl	HClO (சுலபமல்ல)	O—,p—
$-CHO$	H·CHO	H. COOH (சுலபம்)	m—

27—10. (c) வோர்லாண்டர் விதி (Vorlander's Rule)

வோர்லாண்டர் என்பவரால் இவ்விதி 1902 ஆம் ஆண்டு கொடுக்கப்பட்டது. இதன்படி பென்சீன் வளையத்தின் முதல் பதிலீடு அடைபட்டதாக (saturated) இருந்தால் அது O—,p- திசை காட்டியாக விளங்கும், அடை படாததாக விருந்தால் அது m,—திசை காட்டியாகவிருக்கும். $-CCl_3$ போன்ற அடைபட்ட தொகுதி m,— திசைகாட்டியாகவேயிருக்கிறது. இது ஒரு விதி விலக்கு.

$-OH$, $-NH_2$, $-CH_3$ அடைபட்ட தொகுதி

$-NO_2$, $-CHO$, $-CN$, $-COOH$ —— அடைபடாதவை

27-10. (d) *ஹாமிக்-இலிங் வொர்த் விதி* (Hammick-Illing-worth rule)

இவ்விதி 1930 ஆம் ஆண்டு ஹாமிக் என்பவராலும் இலிங் வொர்த் என்பவராலும் கொடுக்கப்பட்டது. இவ்விதிப்படி. பென்சீன் வளையத்தின் முதலாவது பதிலீடு ஒற்றை அணுவாக விருந்தால் (2-ம், —Cl) அது ஆர்த்தோ-பாரா-இரட்டை பதிலீடுகளைக் கொடுக்கும். முதலாவது பதிலீடு இரண்டு அணுக்களாலானதாயிருந்து (XY), பென்சீன் வளையத்துடன் நேரிடையாக சேர்ந்திருப்பது X என்றால் Y என்ற தனிமம் ஆவர்த்தன அட்டவணையில் Xன் பிரிவை விட குறைந்த பிரிவு எண்ணையுடையதாகவிருப்பின் அது O—,P-திசைகாட்டியாக விளங்கும். அல்லது ஆவர்த்தன அட்டவணையில் Yன் பத்தி (அல்லது பிரிவு) எண் Xயை விட அதிகமாயிருந்தால் அது m-திசைகாட்டியாக விளங்கும். அதாவது இரண்டாவது பதிலீடு m-இடத்தை நாடும். கீழேயுள்ள அட்டவணையில் இதைக் காண்க:

பதிலீடு XY	Xன் பத்தி எண்	Yன் பத்தி எண்	திசை விளைவு
$—NO_2$	5	6	m—
$—CH_3$	4	1	O—, P—
—CN	4	5	m-
$—NH_2$	5	1	O—,P—

27-10. (e) *சட்டன் விதி* (Suttan's rule)

இவ்விதி இருமுனைத் திருப்புத்திறமை அடிப்படையாகக் கொண்டது. 1931 ஆம் ஆண்டு சட்டன் என்ற ஆங்கிலேய விஞ்ஞானியால் கொடுக்கப்பட்டது. பென்சீன் வளையத்தின் முதல் பதிலீடை X என்று வைத்துக் கொள்வோம். C_6H_5Xன் இருமுனை திருப்புத்திறம் CH_3Xன் திருப்புத் திறமைவிட X மதிப்பில் அதிகமாகவோ, —மதிப்பில் குறைவாகவோ இருந்தால்X-தொகுதி O—, P— திசைகாட்டியாக விளங்கும். C_6H_5Xன் இருமுனை திருப்புத்திறம் CH_3X-ன் திருப்புத்திறனை விட+ மதிப்பில் குறைவாகவோ, மதிப்பில் அதிகமாகவோ இருந்தால் X -தொகுதி m-திசைகாட்டியாக விளங்கும். இதுவே சட்டன் விதியாகும்.

தொகுதி X	அரைல்-X μ	அலக்கைல்-X μ	திசை விளைவு
$-CH_3$	$C_6H_5-CH_3$ +0.41	CH_3-CH_3 0	O—, p—
$-Cl$	C_6H_5Cl —1·56	CH_3Cl —2·15	O—, p—
$-NO_2$	$C_6H_5NO_2$ —3·97	CH_3-NO_2 —3·29	m—

27-11. *இரட்டை பதிலீடுகளும் சூழ்நிலைகளும்*

மேலே கூறிய காரணங்களைத் தவிர ஆர்த்தோ, பாரா, மெட்டா ஐசோமர்களின் விகிதம் வினையின் வெப்பநிலை, கரைப்பான், வினைவேக மாற்றி, கொள்ளிடத்தடை முதலிய வைகளைச் சார்ந்ததாகவுமிருக்கும். ஆர்த்தோ, பாரா சேர்மங்கள் உண்டாகும் பொழுது சிறிதளவு மெட்டா சேர்மமும், மெட்டா சேர்மங்கள் உண்டாகும் பொழுது சிறிதளவு ஆர்த்தோ பாரா சேர்மங்களும் உண்டாகின்றன. இவைகளின் விகிதம் குறிப்பிட்டுள்ள சூழ்நிலைகளை பொருத்ததாகும்.

(a) *வினையின் வெப்பநிலை*

O°Cல் டொலுவீனை சல்ஃபானேற்றம் செய்தால் O-, m-P-சேர்மங்களின் விகிதம் 43 : 4 : 53. அதே வினையை 100°Cல் செய்தால் விகிதம் 13 : 8 : 79 ஆக மாறுகிறது.

(b) *கரைப்பான்*

அசெட்டனிலைடுவை அசெட்டிக் நீரிலியில் கரைத்துக் கொண்டு அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் O—சேர்மமே அதிகமாக கிடைக்கிறது. ஆனால் அடர் கந்தக அமிலத்தில் அசெட்டனிலைடுவை கரைத்துக் கொண்டு அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் பெரும்பாலும் P-சேர்மமே கிடைக்கிறது.

டொலீவீனை நேராக அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் m-நைட்ரோ டொலுவீன் அதிகமாக கிடைக்கிறது. டொலுவீனை அடர் கந்தக அமில-அடர் நைட்ரிக் அமில கலவையால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 66% O—நைட்ரோ டொலுவீன் கிடைக்கிறது.

(c) *வினைவேக மாற்றி*

புரோமோ பென்சீனை, ஃபெர்ரிக் புரோமைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், புரோமினேற்றம் செய்ய புரோமி னுடன் வினை புரியச் செய்தால் 2% m-டை புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. ஃபெர்ரிக் புரோமைடுவுக்கு பதில் அலுமினியம் புரோமைடுவை வினைவேக மாற்றியாக பயன் படுத்தினால் 80% m-டை புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.

டொலுவீனை புரோமினேற்றம் செய்ய வினைவேக மாற்றி தேவை. ஃபீனாலை புரோமினேற்றம் செய்ய புரோமின் நீரே போதுமானது.

பென்சீனை வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் குளோரி னேற்றம் செய்தால் பென்சீனின் எல்லா ஹைட்ரஜனையும் பதிலீடு செய்து விடலாம். பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் கிடைப்பது ஒரு நைட்ரோ தொகுதி பதிலீடு செய் யப்பட்ட சேர்மமான நைட்ரோ பென்சீன் மாத்திரமே. இரண் டாவது நைட்ரோ தொகுதியை புகுத்த வெப்பநிலையை அதிக ரிக்க வேண்டும். சுலபமல்ல.

(d) *கொள்ளிடத்தடை*

டொலுவீனை சல்ஃபானேற்றம் செய்தால் ஆர்த்தோ, பாரா ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன. மூவிணை பியூட்டைல் பென்சீனை, சல்ஃபானேற்றம் செய்தால், பாரா சேர்மம் மாத் திரமே கிடைக்கிறது. டொலுவீனில் மெத்தில் தொகுதி சிறிய தாகையால் சல்ஃபான் தொகுதி அடுத்துள்ள ஆர்த்தோவிடத் திற்கு போக தடை ஏற்படவில்லை. மூவிணை பியூட்டைல் தொகுதி [$-C(CH_3)_3$] பெரியதாகையால் அடுத்துள்ள ஆர்த்தோவிடத்திற்கு போக சல்ஃபான் தொகுதிக்கு இட மில்லை. ஆகையால் ஆர்த்தோ சேர்மம் வளைய தடை ஏற்படு கிறது.

(e) ஆர்த்தோ பதிலீடும் பாரா பதிலீடும் வேகமாக நடை பெறும் வினைகளாகும். மெட்டா பதிலீடு சற்று குறைந்த வேகத் திலேயே நடைபெறுவதைக் காணலாம்.

வினாக்கள்

1. பென்சீன் தயாரிக்கும் முறைகளை விவரி? அதன் வினைகள் யாவை?

2. ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினையென்றால் என்ன? வழி முறையை எழுதுக.

3. பென்சீனைச் சார்ந்த ஹைட்ரோ கார்பனில் ஏதாவது மூன்றினைப் பற்றி எழுது.

4. பென்சீனின் உள்ளமைப்பை விவரி.

5. பென்சீனின் எலெக்ட்ரான் கவர் பதிலீடுகளையும் கரு கவர் பதிலீடுகளையும் உதாரணங்களுடன் விளக்குக.

6. பதிலீட்டு சேர்மத்தில் தொகுதிகளை வழிப்படுத்துதல் எவ்வாறு?

7. பதிலீட்டு தொகுதிகள் இரண்டாவது பதிலீடின் பொழுது எப்படி திசைகாட்டுகின்றன என்பதை விளக்கமாய்க் கூறு.

8. இரட்டை பதிலீடுகள் எவ்வாறு வெப்பநிலைக்கும் கரைப்பானுக்கும் தகுந்தவாறு மாறுகின்றன?

28. அரோமேட்டிக் ஹலஜன் சேர்மங்கள்

(Aromatic Halogen Compounds)

28-1. *அரைல் ஹாலைடுகள்*

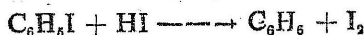
அரோமேட்டிக் ஹாலைடுகள் அல்லது அரைல் ஹாலைடுகள் என்பவை பென்சீனிலுள்ள ஹைட்ரஜனுக்கு பதிலாக பதிலீடு செய்யப்பட்ட ஹாலஜன் அணுவை பெற்றவை. உதாரணங்கள் குளோரோ பென்சீனின் (C_6H_5Cl), p- டைகுளோரோ பென்சீன் ($C_6H_4Cl_2$). இந்த ஹாலஜன் அணுவை சுலபமாக அமீனோ அல்லது ஹைட்ராக்சி அல்லது சயனோ தொகுதிக்காக பதிலீடு செய்ய முடியாது. அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை தயாரிக்க அல்க்கேனுடன் நேர் ஹாலஜனேற்றம் செய்வதில்லை. அல்க்கைல் ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களான ஆல்கஹாலுடன் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுவை வினைபுரிந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகள் கிடைக்கப் பெறுகின்றன. அல்லது ஆல்கஹாலுடன் ஹைட்ரஜன் ஹாலைடுவை வினைபுரியச் செய்து அல்க்கைல் ஹாலைடுவைப் பெறலாம். அரோமேட்டிக் ஹைட்ராக்சி சேர்மங்களான ஃபீனோல்கள் ஹாலஜன் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. ஃபீனோலும் பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுவும் வினைபுரிந்து ஹாலைடுகளை மிகச் சிறிய அளவிலேயே விளைவிக்கின்றன. ஆகையால் அரைல் ஹாலைடுவைப் பெற அரோமேட்டிக் சேர்மத்தை நேர்ஹாலஜனேற்றம் செய்து தான் பெற வேண்டும்.

28-1. (a) *அரைல் ஹாலைடு தயாரிப்பு*

(i) *நேர் ஹாலஜனேற்றம்*

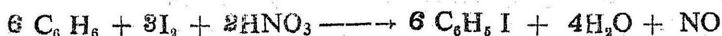
இம் முறையை குளோரினேற்றத்திற்கும் புரோமினேற்றத்திற்கும் மாத்திரமே பயன் படுத்தலாம். அரைல் ஃபுளூரைடு

டைய சோனியம் சேர்மத்திலிருந்து பெறப்படுகிறது. அயோடோ சேர்மங்கள் கிரிக்னூர்டு வினைபொருளை அயோடோ அசெட்டிலீனுடன் வினைபுரியச் செய்து பெறப்படுகின்றன. பென்சீனுடைய சோனியம் குளோரைடுவை பொட்டாசியம் அயோடைடுவுடன் நேரடியாக வினை புரியச் செய்து அயோடோ பென்சீனைப் பெறலாம். அயோடினை நேரிடையாக பென்சீனுடன் வினைபுரியச் செய்து அயோடோ பென்சீனைப் பெற முடியாது. ஏனெனில் உடன் விளைந்த HI அயோடோ பென்சீனை பென்சீனாக மாற்றிவிடும். இதைத் தடுக்க வேண்டு



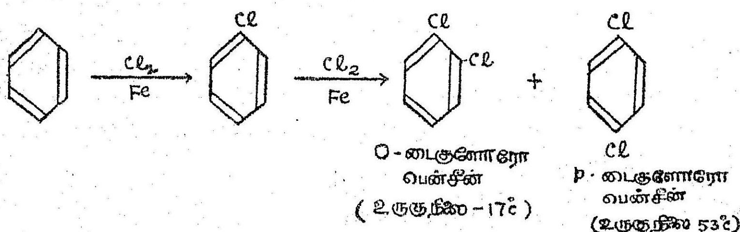
$$C_6H_5I + HI \longrightarrow C_6H_6 + I_2$$

மானால் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தை சேர்க்க வேண்டும். அல்லது சில்வர் சல்ஃபேட்டை சேர்க்க வேண்டும். சில்வர் சல்ஃபேட் ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவுடன் வினைபுரிந்து சில்வர் அயோடைடுவாக நீங்கி விடுகிறது. நைட்ரிக் அமிலத்தை பயன்படுத்தும் பொழுது அயோடின் முழுவதுமே பென்சீனுடன் வினைபுரிந்து பதிலீடு செய்யப் படுவதைக் காணலாம்.



$$6\,C_6H_6 + 3I_2 + 2HNO_3 \longrightarrow 6\,C_6H_5I + 4H_2O + NO$$

நேர் ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்தில் குளோரின் அல்லது புரோமின் பயன் படுகிறது. இரும்பு, நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடு அயோடின் முதலியவைகளை வினைவேகமாற்றியாக பயன் படுத்த வேண்டியிருக்கிறது. இவைகளை ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணி (halogen carrier) என்பர். நேர் ஹாலஜன் ஏற்றத்தில் முறையே குளோரோ பென்சீனும், புரோமோ பென்சீனும் கிடைக்கிறது. அதிக ஹாலஜனை பயன் படுத்தினால் பல் ஹாலஜனேற்றிய பென்சீன் கிடைக்கிறது.



குளோரினுக்கு பதில் Br_2 யைப் பயன்படுத்தினால் புரோமின் பதிலீட்டு சேர்மங்கள் கிடைக்கும்.

நேர் ஹாலஜனேற்றத்தின் வழிமுறை

புரோமின் நேராக பென்சீனுடன் வினை புரிய எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையை அதிகமாக பெற்றிருக்க வேண்டும். ஏனெனில் பென்சீன் ஒரு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியுள்ள சேர்மம் புரோமின் எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையுடையதாக விருப்பினும் போதுமான அளவில் அத்தன்மையை பெற்றிருக்கவில்லை. இரும்பைப் போன்ற ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணியை உடன் வினை புரியச் செய்தால் அதன்மேல் பல் புரோமைடு தோன்றி நேர் மின் புரோமின் அயனியை விளைவிக்கிறது. இது வீரியமுள்ள எலெக்ட்ரான் கவர் தன்மையையுடையது.

$$Fe + 1\tfrac{1}{2}\,Br_2 \longrightarrow FeBr_3 \xrightarrow{Br} [FeBr_4]^{\ominus} + Br^{\oplus}$$

$$C_6H_6 + Br^{\oplus} \longrightarrow [C_6H_6Br]^{\oplus} \longrightarrow C_6H_5Br + H^{\oplus}$$

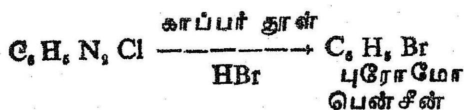
$$H^{\oplus} + FeBr_4^{\ominus} \longrightarrow FeBr_3 + HBr$$

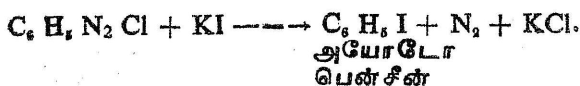
(ii) டையசோனியம் உப்புவிலிருந்து

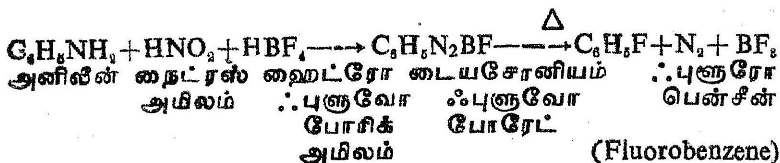
டையசோனியம் குளோரைடுவுடன் கூப்ரஸ் குளோரைடுவை சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் அரைல் குளோரைடு விளைகிறது. ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவுடன் காப்பர் தூளின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் அரைல் புரோமைடு கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் அயோடைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அரைல் அயோடைடு கிடைக்கிறது. ∴ புளோரின் நேர் வினையின் பொழுது மிகத் தீவிரமாக வினை படுவதால் அரைல் ∴ புளுரைடுவையும் மற்ற ஹாலைடுகளைப் போல் டையசோனியம் உப்புவிலிருந்தே பெற வேண்டும்.

$$C_6H_5N_2Cl + Cu_2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl\cdot Cu_2Cl_2 \xrightarrow{\text{வெப்பம்}} C_6H_5Cl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு; குளோரோ பென்சீன்

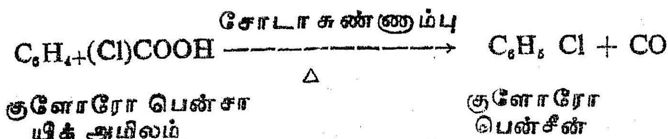






(iii) *அரோமேட்டிக் ஹாலஜன் அமிலங்களிலிருந்து*

ஹாலஜன் பதிலீட்டு பென்சாயிக் அமிலத்தை சோடா சுண்ணாம்புடன் (soda-lime) சேர்த்து காய்ச்சினால் குளோரோ பென்சீன் விளைகிறது.

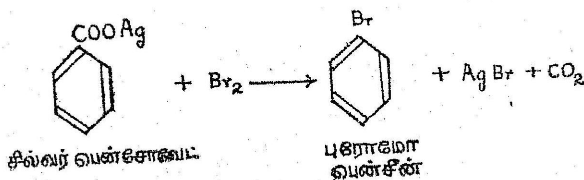


(iv) *பீனாலிலிருந்து*

அல்க்கைல் ஆல்கஹால் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் குளோரைடுவைத் தருகிறது. ஆனால் ஃபினால் பாஸ்பரஸ் குளோரைடுகளுடன் வினைபுரிந்து மிகக் குறைந்த அளவில் குளோரோ பென்சீனைத் தருகிறது. ஆகையால் இம் முறை குளோரோ பென்சீனைத் தயாரிக்க பயன் படுத்தப்படவில்லை.

(v) *வெள்ளி உப்பிலிருந்து*

அரோமேட்டிக் அமிலத்தின் வெள்ளி உப்புவை புரோமினுடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் அரைல் புரோமைடு விளைகிறது.



28-1. (b) அரைல் ஹாலைடுகளின் பண்புகள்

(i) பௌதிக பண்புகள்

வளையத்தில் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அரைல் ஹாலைடுகள் நிறமற்ற நீர்மங்கள். சில சமயம் படிகங்களாகவும் இருக்கின்றன. நீரில் கரையாது. கரிம கரைப்பான்களில் கரையும். அடர்த்தி எண் ஒன்றுக்கு மேல் ஆகும். அரைல் ஹாலைடுகளில் ஹாலஜன் அணு வளையத்துடன் மிக அழுத்தமாக பிணைக்கப் பட்டுள்ளது. ஆகையால் கருகவர் கரணிகளால் சுலபமாக இடப்பெயர்ச்சி செய்ய முடியாது.

(ii) வேதிப் பண்புகள்

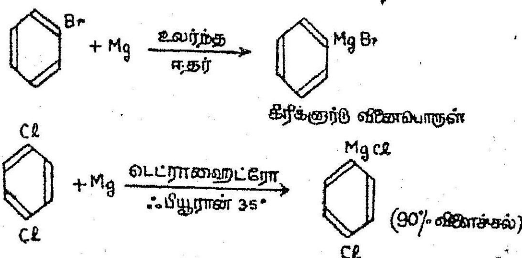
(அ) அரைல் அயோடைடுவை காப்பர் பொடியுடன் சேர்த்து உருக்கி மூடியுள்ள குழாயினுள் வைத்து உயர் வெப்ப நிலையில் காய்ச்சினால் டை அரைல் கிடைக்கிறது. அயோடைடு தொகுதிக்கு O—,p— இடங்களில் நைட்ரோ தொகுதியிருந்தால் வினை முழுவதுமாக நடைபெறுகிறது.



$$2\,C_6H_5I + 2\,Cu \xrightarrow{\Delta} C_6H_5{-}C_6H_5 + Cu_2I_2$$

டைஃபினைல்

(ஆ) அரைல் அயோடைடும், அரைல் புரோமைடும் உலர்ந்த ஈதரில் மெக்னீசியத்துடன் வினை புரிந்து கிரிக்னார்டு வினை பொருளைக் கொடுக்கின்றன. அரைல் குளோரைடுகள் இவ்வினையை கொடுப்பதில்லை. எத்தில் ஈதருக்கு பதிலாக டெட்ராஹைட்ரோ ஃபியூரானை கரைப்பானாக பயன் படுத்தினால், அரைல் குளோரைடுவின் கிரிக்னார்டு வினைபொருளையும் பெறலாம்.



p- டை குளோரோ பென்சீன்

அரைல் ஹாலைடுவை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர் கரைசலுடன் அதி அழுத்தத்தில் 300°Cல் வினை புரியச் செய்தால் சோடியம் ஃபினேட் கிடைக்கிறது. குளோரோ பென்சீனையும் நீராவியையும் 500°Cல் சிலிகாகளி (silica-gel) வினைவேக மாற்றியின் மீது செலுத்தினால் ∴பினால் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \xrightarrow[\text{அழுத்தம்}]{300°C} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

$$\underset{\text{குளோரோ பென்சீன்}}{C_6H_5Cl} + H_2O \xrightarrow[500°C]{\text{சிலிகாகளி}} \underset{\text{ஃபீனால்}}{C_6H_5OH} + HCl$$

(ஈ) அரைல் குளோரைடுவை அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து அதி அழுத்தத்தில் 200°Cல் கூப்ரஸ் ஆக்சைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் அமீனோ சேர்மம் கிடைக்கிறது. விளைச்சல் 90 சதவிகிதமாகும்.

$$\underset{\text{குளோரே பென்சீன்}}{2C_6H_5Cl} + 2NH_3 + Cu_2O \longrightarrow \underset{\text{அனிலீன்}}{2C_6H_5\cdot NH_2} + 2CuCl + H_2O$$

(உ) அரைல் குளோரைடு அல்லது புரோமைடுவை நீரற்ற கூப்ரஸ் சயனைடுவுடன் டைமெத்தில் ∴பார்மமைடு கரைசலில் சூடுபடுத்தினால் ஃபினைல் சயனைடு விளைகிறது.

$$C_6H_5Br + CuCN \xrightarrow[\text{மமைடு}]{\text{டைமெத்தில்ஃபார்}} \underset{\text{ஃபினைல் சயனைடு}}{C_6H_5\cdot CN}$$

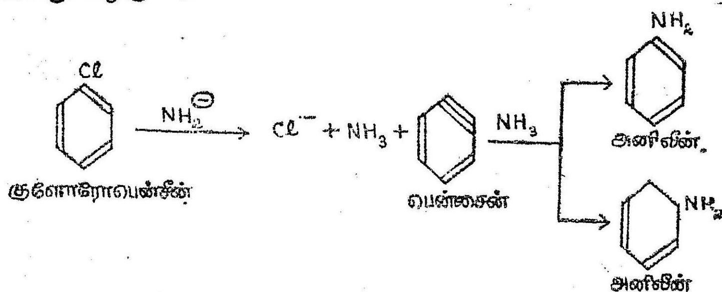
(ஊ) அரைல் ஹாலைடுவை மெக்னீசியம் ஐசோ புரொப்பனால் கலவையால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ரோ கார்பன் கிடைக்கிறது. ரனே நிக்கல் —பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையாலும் ஒடுக்கலாம். நிக்கல் அலுமினியம் உலோகக் கலவையையும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவையும் பயன் படுத்தலாம்.

$$C_6H_5X + Mg + \underset{\text{ஐசோபுரொப்பைல் ஆல்கஹால்}}{(CH_3)_2CHOH} \longrightarrow \underset{\text{பென்சீன்}}{C_6H_6} + (CH_3)_2CHOMgX$$

(எ) *சினி பதிலீடு* (Cine substitution)

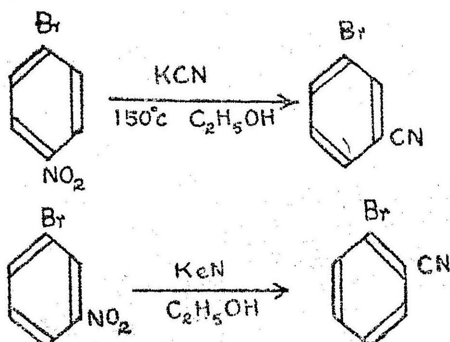
இந்தப்பதிலீடுவில் இடைசேர்மமாக பென்சைன் (benzyne) விளைகிறது. இது ஒரு மும்மைப் பிணைப்பு சேர்மம், இவ் வினையில் தொகுதி நீங்கிப் பிறகு கூடுகிறது.

குளோரோப் பென்சீன பொட்டாசமைடுவின் நீர்ம அமோனியா கரைசலுடன், குறை வெப்ப நிலையில், வினைபுரியச் செய்தால் அனிலீன் கிடைக்கிறது. இவ்வினையை ராபர்ட்ஸ் (Roberts என்பவர் 1953 ஆம் ஆண்டில் c^{14} ஐசோடோப்பை பயன்படுத்தி நிருபித்தார். அமீனோ தொகுதி குளோரின் நீங்கிய பிறகு புகும்பொழுது குளோரின் இருந்த இடத்தில் பாதியும், அதற்கு பக்கத்து ஆர்த்தோ இடத்தில் பாதியுமாக புகுகிறது என்பது வழிமுறை.



(ஏ) *வான் ரிக்டர் வினை* (Von Richter reaction)

இதுவும் ஒரு சினி பதிலீடேயாகும். இதில் நைட்ரோ ஹாலஜன் சேர்மம் பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் 150°Cல் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. நைட்ரோ தொகுதி நீக்கப்பட்டு, — CN தொகுதியானது. நைட்ரோ தொகுதியிருந்த இடத்திற்கு O— இடத்தில் புகுகிறது.



28-2- குளோரோ பென்சீன் அல்லது ஃபினைல் குளோரைடு

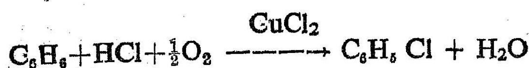
குளோரோ பென்சீனும், புரோமோ பென்சீனும் ஒத்த பண்புடையவை

28-2. (a) தயாரிப்பு

சில தயாரிப்பு முறைகளை பொதுத் தயாரிப்பு முறைகளின் கீழ் பார்க்கவும்.

ராச்சிக் முறை (Raschig process)

இம் முறை அதிக அளவில் ஃபினைல் குளோரைடுவைப் பெற பயன் படுத்துகிறார்கள். இதில் பென்சீன் ஆவி, காற்று, ஹைட்ரஜன் குளோரைடு மூன்றும் கலந்த கலவை காப்பர் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியின்மேல் செலுத்தப் படுகிறது.



$$C_6H_6 + HCl + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{CuCl_2} C_6H_5Cl + H_2O$$

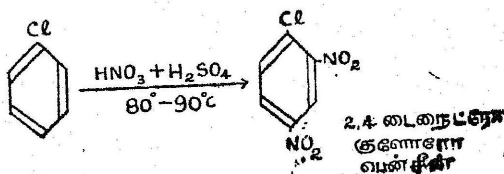
28-2. (b) பண்புகள்

(i) பௌதிக பண்புகள்

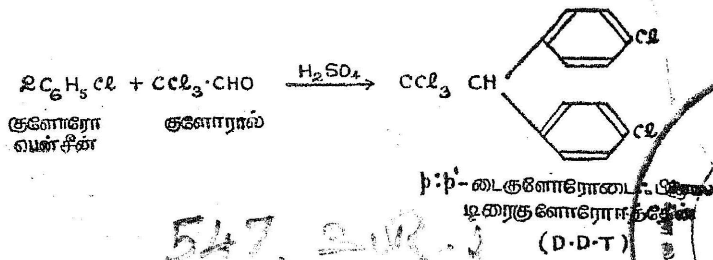
குளோரோ பென்சீன் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம் ; கொதிநிலை 132°C ; அடர்த்தி எண் 1·107 (20°C) ; நீரில் கரையாது. ஈதர் ஆல்கஹால், பென்சீன் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். அனிலீன் ஃபீனால், D.D.T. முதலியவை தயாரிக்கப் பயன்படுகிறது.

(ii) ஹைட்ரஜனுடன் வினைபுரிந்து பென்சீனையும், நீருடன் அழுத்தத்தில் வினைபுரிந்து ஃபீனாலையும், அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அனிலீனையும் கொடுப்பதை இப்பாடம்— 1 (b) யைப் பார்க்க.

(அ) இது அடர் நைட்ரிக் அமில—சல்ஃபூரிக் அமில கலவையுடன் 80—90°C ல் வினைபுரிந்து நைட்ரோ தொகுதியேற்றம் அடைகிறது.



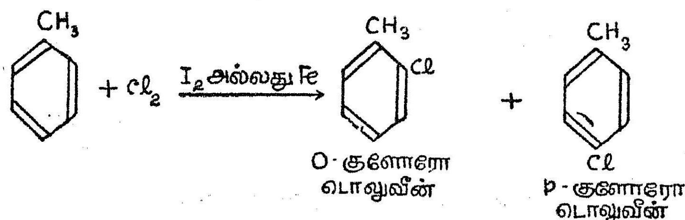
(ஆ) குளோரோ பென்சினையும் குளோரராலையும் (chlora) அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் D.D.T. விளைகிறது. இதன் வேதிப் பெயர் p:p'— டைகுளோரோ டைஃபினைல் டிரைகுளோரோ ஈத்தேன். இது ஒரு திண்மம், உருகுநிலை 109-110°C. இது ஒரு பூச்சிக்கொல்லி.



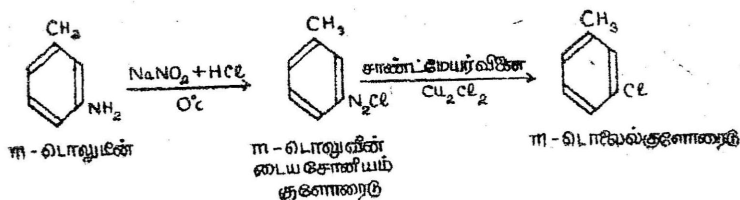
28-3.- டொலைல் குளோரைடுகள்

28-3. (a) தயாரிப்பு

(i) குளோரின் டொலுவீனுடன், அயோடின் அல்லது இரும்புவின் (ஹாலஜன் ஏற்றம் கரணி) முன்னிலையில் வினைபடும்பொழுது O—,p-m—, டொலைல் குளோரைடுகள் கிடைத்தாலும் அதிக அளவில் கிடைப்பது O—,p—, டொலைல் குளோரைடுகளே யாகும்.

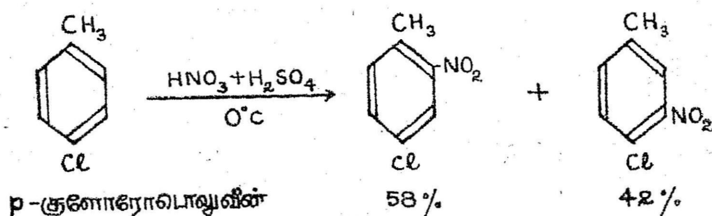


(ii) m—, குளோரோ டொலுவீனை m-டொலுவீனிலிருந்து சாண்ட்மேயர் வினையால் (Sandmeyer's reaction) பெறலாம். மற்ற குளோரோ டொலுவீன்களையும் இம் முறையால் அந்தந்த டொலுவீனை எடுத்துக்கொண்டு வினைபுரிந்து கிடைக்கப் பெறலாம்.



28-3. (b) *பண்புகள்*

குளோரோ டொலுவீன்கள் நிறமற்ற நீர்மங்களாகும் அவைகளின் கொதி நிலைகள் மிகவும் நெருக்கமானவை. O—ஐசோமரின் கொதிநிலை 150°C, m— 162°C, p—162°C. அவைகளின் பண்புகளும் ஒத்தவைகளாகும். p-குளோரோ டொலுவீனின் இருமுனை திருப்புத்திறம் (1. 90 D). இது டொலுவீனின் திருப்புத் திறமான 0·4 Dயும் குளோரோ பென்சீனின் திருப்புத் திறமான 1·55 Dயும் சேர்ந்த கூட்டுத் தொகைக்கு சமமாக விருக்கிறது. மெத்தில் தொகுதி + I என்ற எலெக்ட்ரான் தூண்டல் வினைவையுடையது. அதாவது அடுத்துள்ள தொகுதியில் எலெக்ட்ரான் அடர்வை அதிகமாக்கும் தன்மையது. அதே சமயத்தில் குளோரின்—I வினைவையுடையது. ஆகையால் p-குளோரோ டொலுவீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் அதிக அளவில் மெத்தில் தொகுதிக்கு ஆர்த்தோ விடத்தில்—NO_2 தொகுதிபுகுகிறது. சற்று குறைந்த அளவில் குளோரினுக்கு ஆர்த்தோவிடத்திலும் நைட்ரோ தொகுதி புகுகிறது.



28-4. **பல்இணை திறன் அயோடின் சேர்மங்கள் :**

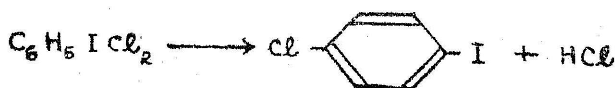
28-4. (a) **அயோடோ பென்சீன் டை குளோரைடு** (Iodo benzene dichloride)

அயோடோ பென்சீனை குளோரோ·:·பாரீமில் கரைத்து குளிர வைத்து, குளோரின் வாயுவை அதன் ஊடே செலுத்தினால் 90% அயோடோபென்சீன் டை குளோரைடு கிடைக்கிறது. குளோரோஃபார்ம் கரைப்பானுக்கு பதில் கார்பன் டெட்ராகுளோரைடுவை பயன்படுத்தலாம்.



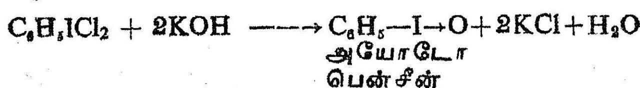
அயோடோ பென்சீன் டை குளோரைடு ஒரு மஞ்சள் திண்மம்

(i) இது வெளிச்சத்தால் p-குளோரோ அயோடோ பென்சீனாக மாற்றப்படுகிறது. 110°Cக்கு காய்ச்சினாலும் இம்மாற்றத்தைக் காணலாம்.



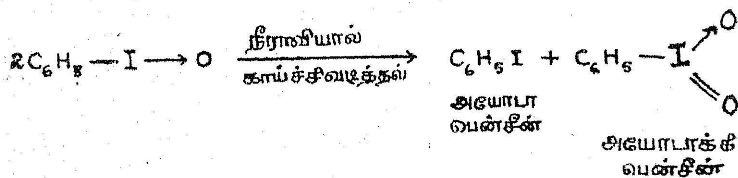
p-குளோரோ அயோடோ
டொலுவீன்

(ii) பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் நீராற் பகுக்கப்பட்டு அயோடோசோ பென்சீனைக் கொடுக்கிறது.



28-4 (b) அயோடோசோ பென்சீன் (Iodoso benzene)

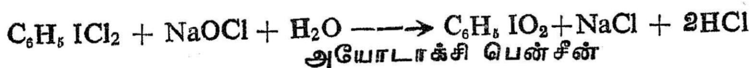
மேலே கூறிய முறையில் தயாரிக்கலாம். அயோடோசோ பென்சீன் ஒரு மஞ்சள் நிற திண்மம் 200°Cக்கு மேல் சூடுபடுத்தினால் வெடிக்கும். நீராவியுடன் காய்ச்சி வடித்தால் தானே ஆக்சிஜன் ஏற்றமும் இறக்கமும் ஆகி அயோடாக்சி பென்சீனையும் அயோடாக்சி பென்சீனையும் தருகிறது அயோடோ பென்சீன் நீராவியில் காய்ச்சி வடிகிறது. அயோடாக்சி பென்சீன் வாலையில் தங்கிவிடுகிறது. இது சிதைவுடன் 237°Cல் உருகுகிறது.



28—4. (c) அயோடாக்சி பென்சீன் (Iodoxy benzene)

(i) மேலே அயோடாக்சி பென்சீன் வினையும் வினையைப் பார்க்கவும்.

(ii) அயோடோ பென்சீன் டை குளோரைடுவை சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டின் நீர்க் கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அயோடாக்சி பென்சீன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5ICl_2 + NaOCl + H_2O \longrightarrow C_6H_5IO_2 + NaCl + 2HCl$$

அயோடாக்சி பென்சீன்

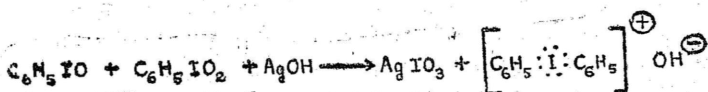
(ii) அயோடோ பென்சீனை, ஓசோன் அல்லது பொட்டாசியம் சல்ஃபேட்டு கந்தக அமிலக் கலவையால் ஆக்கிஜனேற்றம் செய்தால் அயோடாக்சி பென்சீன் கிடைக்கிறது.

அயோடாக்சி பென்சீன் கந்தக அமிலத்துடன் கலந்து $C_6H_5IO_2 \cdot H_2SO_4$ என்ற உப்பைத் தருகிறது. இது திண்ம நிலையில் நிலையானதாகவும், நீரில் கரைத்தால் நீராற் பகுப்புக்குட் படுகிறது.

28-4. (d) டைஃபினைல் அயோடோனியம் உப்புகள் (Diphenyliodonium salts)

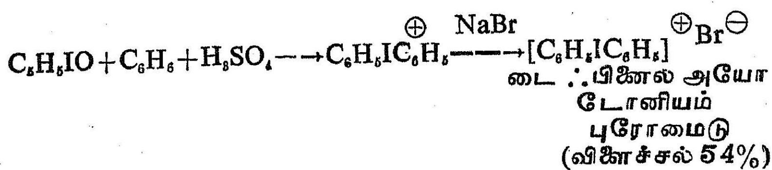
தயாரிப்பு

(i) அயோடோசோ பென்சீனையும் அயோடாக்சி பென்சீனையும், புதிதாக தயாரித்த சில்வர் ஆக்சைடு கலந்த நீருடன் குலுக்கினால் டைஃபினைல் அயோடோனியம் ஹைட்ராக்சைடு விளைகிறது.

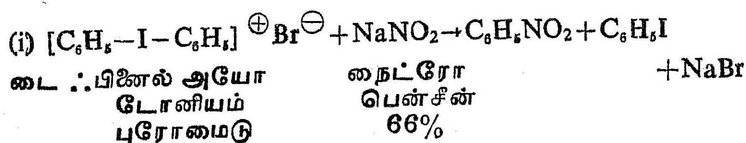


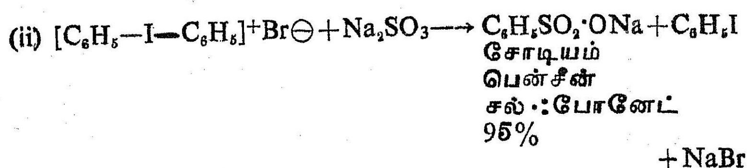
இதன் காரத் தன்மை நான்கிணை அமோனியம் காரத்தை (quaternary ammonium base) யொத்தது. ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவுடன் வினைபுரிந்து டைஃபினைல் அயோடோனியம் அயோடைடுவைத் $[C_6H_5IC_6H_5]^{\oplus} I^{\ominus}$, தருகிறது.

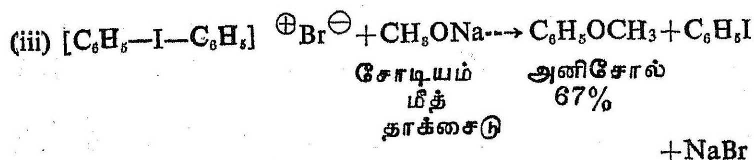
(ii) அயோடோசோ பென்சீனை, பென்சீனில் கரைத்துக் கொண்டு, சோடியம் ஹாலைடுவுடன், சல்ஃபூரிக் அமில வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில், வினைபுரியச் செய்தால் டைஃபினைல் அயோடோனியம் ஹாலைடு கிடைக்கிறது.

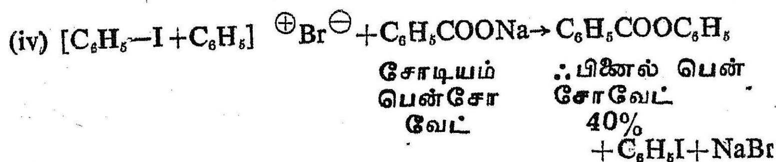


வினைகள்









டை ∴பினைல் அயோடோனியம் புரோமைடு ஒரு சிறந்த ∴பினைல் ஏற்றும் கரணியாகவிருக்கிறது என்பது மேற்கண்ட வினைகளிலிருந்து தெளிவாகிறது.

28-5. *பக்கத்தொடர் பதிலீட்டு ஹாலைடுகள்* (Side chain substituted halides)

இங்குக் கருதப்படும் முக்கிய சேர்மங்கள் (a) பென்சைல் குளோரைடு (b) பென்சால் குளோரைடு அல்லது பென்சை

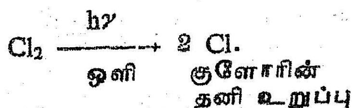
லிடின் குளோரைடு (c) பென்சோடிரை குளோரைடு (d) டிரை ஃபினைல் குளோரோ மீத்தேன்.

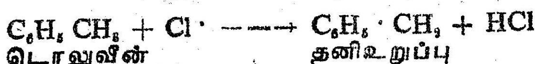
28-5. (a) *பென்சைல் குளோரைடு* (Benzyl chloride)

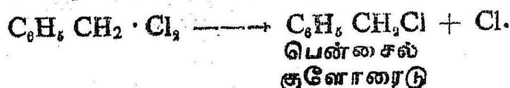
தயாரிப்பு

(i) டொலுவீனை அதனுடைய கொதிநிலையில், வெளிச்சத்தின் முன்னிலையில் நேர்குளோரினேற்றம் செய்தால் பென்சைல் குளோரைடு விளைகிறது.

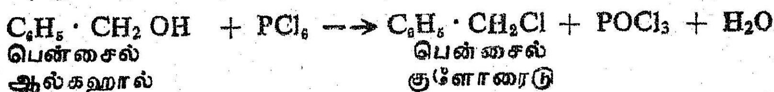
இது ஒரு சங்கிலித் தொடர் தனி உறுப்பு வினையாகும்.





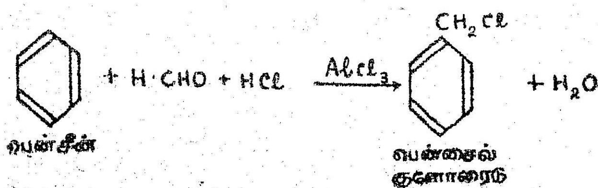


(ii) பென்சைல் ஆல்கஹால் பாஸ்பரஸ்பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து பென்சைல் குளோரைடுவைத் தருகிறது.



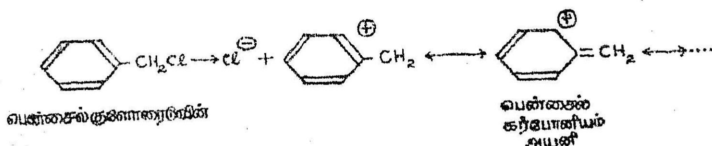
(iii) *குளோரோமெத்தில் ஏற்றம்.* (Chloromethylation)

பென்சீனில் குளோரோ மெத்தில் ஏற்றம் செய்தால் பென்சைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது. ஃபார்மால்டிஹைடுவும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவும் சேர்ந்த கலவையை அலுமினியம் குளோரைடு போன்ற வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரிவதே இவ்வினையாகும். இது ஃப்ரிடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினைக்கு ஒப்பானது.

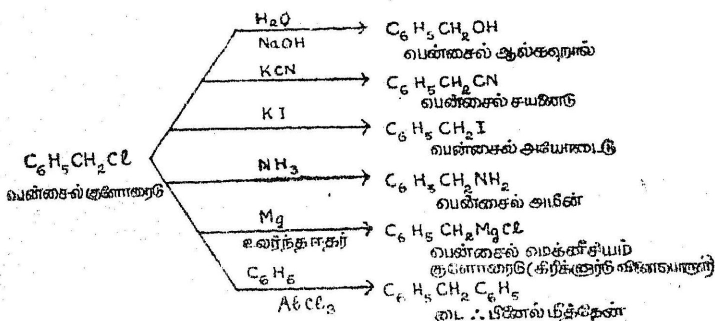


பண்புகள்

குளோரைடுவின் கொதிநிலை 179°C. கண்ணில் நீரை வருவிக்கும் (lachrymatory) இயல்புடையது. அல்க்கைல் ஹாலைடுகளுக்கான வினைகளைத் தருகிறது. அல்க்கைல் ஹாலைடுகளைவிட அதிகக்கிளர்வு கொண்டதாகவிருக்கிறது, இதற்கு காரணம் மின்சுமை பரவலாகி உடன் இசைவினால் பென்சைல் கார்போனியம் அயனி நிலைத்தன்மை பெற்றதாலாகுமென கருதப்கிறது.

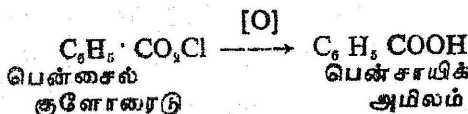


(i) அல்க்கைல் ஹாலைடுவுக்குண்டான வினைகளை கீழே காண்க.



(ii) ஆக்சிஜனேற்றம்

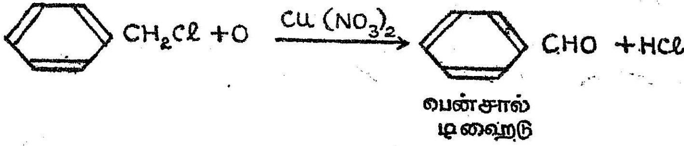
சாதாரண அடர்வுள்ள நைட்டிரிக் அமிலம் வினைபுரியும் பொழுது பக்கத்தொடர் மாத்திரம் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பென்சாயிக் அமிலத்தை விளைவிக்கிறது.



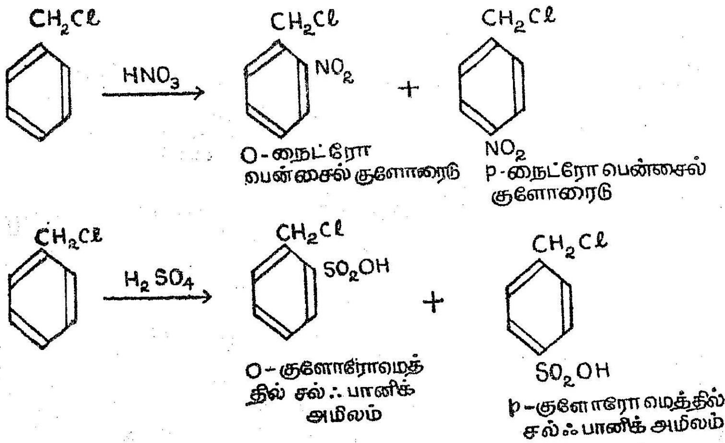
$$C_6H_5 \cdot CO_2Cl \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$$

பென்சைல் குளோரைடு → பென்சாயிக் அமிலம்

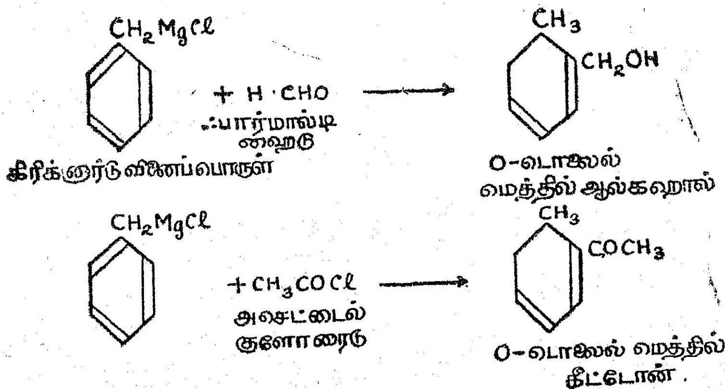
கூப்ரிக் நைட்ரேட்டுவின் முன்னிலையில் மிதமான ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



(iii) பென்சைல் குளோரைடுவிலுள்ள பென்சீன் வளையம் நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கும் சல்ஃபான் ஏற்றத்திற்கும், உட்படுகிறது. O—, P, சேர்மங்களே கிடைக்கின்றன.



(iv) பென்சைல் மெக்னீசியம் குளோரைடுவானது பார்மால் டிஹைடுவுடனும் அசெட்டைல் குளோரைடுவுடனும் வினை புரிந்து O-டொலைல் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. இது சாதாரண வினைக்கு புறம்பானது.



28-5. (b) பென்சால் குளோரைடு (Benzal chloride)

இதற்கு மற்ருெரு பெயர் பென்சைலிடீன் குளோரைடு (Benzylidene chloride)

தயாரிப்பு

(i) கொதிக்கின்ற டொலுவீனில் வெளிச்சத்தின் முன்னிலையில் தகுந்த அளவு குளோரினை வினைபுரியச் செய்தால் பென்சால் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + 2\,Cl_2 \xrightarrow{\text{சூரியஒளி}} C_6H_5\,CHCl_2 + 2\,HCl$$

டொலுவீன் → பென்சால் குளோரைடு

(ii) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு பென்சால்டிஹைடு வுடன் வினைபுரிந்து பென்சால் குளோரைடுவைத் தருகிறது.

$$C_6H_5 \cdot CHO + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + POCl$$

பொன்சால்டிஹைடு → பென்சால் குளோரைடு

(iii) வேண்டிய அளவு சல்ஃபூரைல் குளோரைடு (Sulphurl chloride) வுடன் டொலுவீனை, கரிம பர் ஆக்சைடு (organic peroxide) முன்னிலையில் வினைபுரியச்செய்தால் பென்சால் குளோரைடு கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5 \cdot CH_3 \xrightarrow{SO_2Cl_2} C_6H_5\,CH_2Cl \xrightarrow{SO_2Cl_2} C_6H_5CHCl_2$$

டொலுவீன் → பென்சால் குளோரைடு

இவ்வினையில் பென்சால் குளோரைடுவே இறுதிப்பொருள். அதற்குமேல் குளோரினேற்றம் செல்லாது.

பண்புகள்

கண்ணில் நீரைக்கொடுக்கும் நெடியேறும் மணமுடையது பென்சால்குளோரைடு ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 207°C. கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்கவைத்தால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது. பென்சால்டிஹைடுவை உற்பத்தி செய்ய இம்முறை பயன்படுகிறது.

$$C_6H_5\,CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow C_6H_5\,CHO + CaCl_2 + H_2O$$

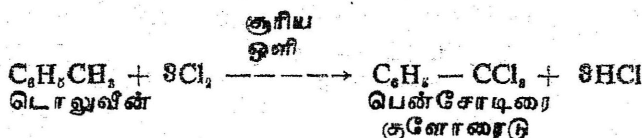
பென்சால் குளோரைடு → பென்சால்டிஹைடு

சோடியம் அசெட்டேட்டுவுடன் வினைபுரிந்து சோடியம் சின்னமேட்டைத்தருகிறது. இம்முறையையும் சின்னமிக் அமிலத்தை உற்பத்தி செய்ய பயன்படுத்தலாம்.



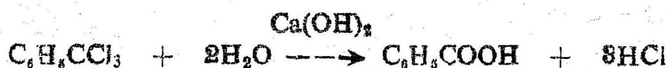
28–5. (c) *பென்சோடிரை குளோரைடு* (Benzotri chloride)

கொதிக்கும் டொலுவீன் வழியாக சூரிய ஒளியின் முன்னிலையில் குளோரினை அதிக அளவில் செலுத்தினுல் பென்சோடிரை குளோரைடு கிடைக்கிறது. இதுவே இம்மாதிரியான குளோரினேற்றத்தில் கிடைக்கும் கடைசிப்பொருள் இதற்கு மேல் குளோரின் ஏருது.



பண்புகள்

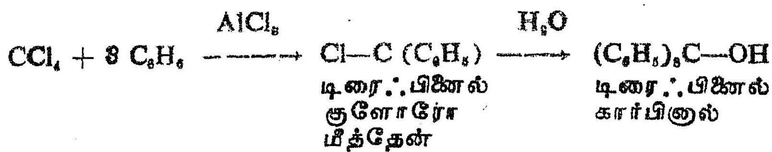
நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 214°C. கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் காய்ச்சினுல் பென்சாயிக் அமிலம் விளைகிறது.



நெடியேறும் மணமுடையது, கண்ணில் நீரைக் கொடுக்கக் கூடியது.

28-5 (d) *டிரை∴பினைல் குளோரோ மீத்தேன்* (Triphenyl chloromethane)

கார்பன்டெட்ரா குளோரைடு பென்சீனுடன் அலுமினியம் டிரை குளோரைடு முன்னிலையில் வினைபுரிந்து டிரை∴பினைல் குளோரோ மீத்தேனைக் |கொடுக்கிறது. டெட்ரா∴பினைல் மீத்தேன் விளைவதில்லை. டிரை∴பினைல் கார்போனியம் அயனி அடனிசைவால் அயனித்தன்மை பெற்று, சுலபமாக குளோரின் அணுவை ஹைட்ராக்ஸைடு தொகுதியால் பதிலீடு செய்ய உதவுகிறது.



வினாக்கள்

(1) அரைல் ஹாலைடுகளை தயாரிக்கும் முறைகளை விவரி.

(2) பல் இணைதிறன் அயோடின் சேர்மங்களைப் பற்றி தெரிந்த வரையில் எழுதுக.

(3) பக்கத் தொடர் பதிலீட்டு சேர்மங்களின் தனிப்பண்புகளை விவரி.

(4) குறிப்பு எழுதுக:- (a) சினிபதிலீடு (b) ராச்சிக்முறை (c) வான்ரிக்டர்வினை.

29. அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள்

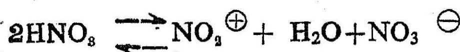
(Aromatic Nitrocompounds)

29-1. *நைட்ரோ ஏற்றம் கரணிகள்* (Nitrating reagents)

அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களை நேர் நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் செய்தால் அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. முக்கிய நைட்ரோ ஏற்றம் கரணிகள் (a) அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம், புகையும் நைட்ரிக் அமிலம் (b) கலவை அமிலம். (mixed acid) (c) அசெட்டைல் நைட்ரேட்டு (acetyl nitrate).

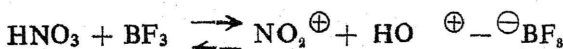
(a) *அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம்*

அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்தை நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றத்திற்கு பயன்படுத்தும் பொழுது நைட்ரோனியம் அயனி ($NO_2^{\oplus}$) வழியாக நைட்ரோ ஏற்றம் நடைபெறுவதாக கருதப்படுகிறது.



$$2HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + H_2O + NO_3^{\ominus}$$

போரன் டிரை∴புளுரைடுவை, நைட்ரோ தொகுதியேற்றத்திற்கு வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுத்தினால், வினைவேகமாக நடைபெறுவதுடன் ஒரு நைட்ரோ தொகுதிக்கு மேல் வளையத்தினுள் புகுவதை எளிதாக்கவும் பயன்படுகிறது. இது நைட்ரோனியம் தொகுதியை எளிதில் விடுவிப்பதாலேயே இவ்வினை சுலபமாக நிகழ்கிறது.

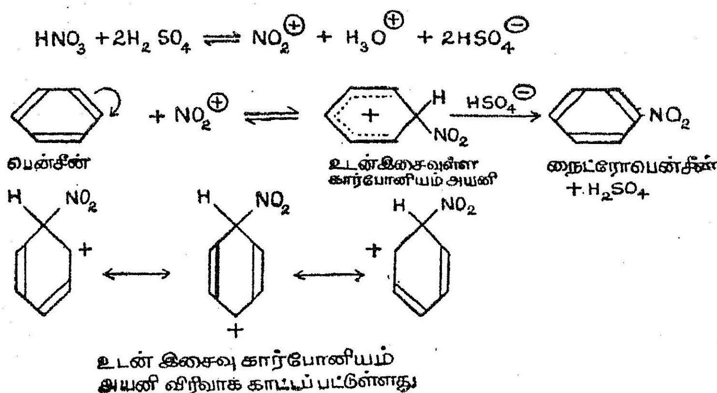


$$HNO_3 + BF_3 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + HO^{\oplus}-{}^{\ominus}BF_3$$

நைட்ரோனியம் அயனி

(b) *கலவை அமிலம்*

அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது புகையும் (fuming) நைட்ரிக் அமிலத்துடன் அடர்ந்த சல்∴பூரிக் அமிலத்தை வேறுபடும் அளவில் பயன்படுத்துவதே கலவை அமிலமாகும். சில சமயங்களில் கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தை சல்∴பூரிக் அமிலத்திற்குப் பதிலாக பயன்படுத்துவதும் உண்டு. இதிலும் நைட்ரோனியம் அயனியே ($NO_2^{\oplus}$) முக்கிய நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் செய்ய பயன்படும் அயனியாகவிருக்கிறது. நைட்ரோனியம் அயனி உண்டாவது உறைநிலை (cryoscopic) முறையாலும், மின்பகுப்பு முறையாலும், நிரல் வரையி முறையாலும் மெய்ப்பிக்கப்பட்டுள்ளது. வழி முறையை கீழ்க் கண்டவாறு எழுதலாம்.



உடன் இசைவு கார்போனியம் அயனி விரிவாக காட்டப் பட்டுள்ளது

(c) *அசெட்டைல் நைட்ரேட்டு* $CH_3 \cdot CO\,ONO_2$

நைட்ரோ ஏற்றத்தின் பொழுது அசெட்டைல் நைட்ரேட்டுவை பயன்படுத்தினுல் நீர் விளைவதில்லை. நைட்ரஜன் பென்டாக்சைடு (N_2O_5), அசெட்டைல் நைட்ரேட்டுவை பயன்படுத்தும் பொழுது தோன்றி, நைட்ரோ ஏற்றம் செய்வதாக கருதப்படுகிறது. அசெட்டைல் நைட்ரேட்டுவை சூடுபடுத்தல் தினுல் வெடிக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தும் பொழுது அதிகமாக P-நைட்ரோ வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது. அசெட்டைல் நைட்ரேட்டுவை பயன்படுத்தினுல் அதிகமாக O-நைட்ரோ வழிப் பொருளே கிடைக்கிறது.

29-2. நைட்ரோ ஏற்றமும் பென்சீனின் நைட்ரோ சேர்மங்களும்

நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றம் (அ) சேர்மங்களின் பண்பையும் (ஆ) நைட்ரோ ஏற்றத்திற்கு பயன்படும் கரணியையும் (இ) வினை புரியும் வெப்ப நிலையையும், சார்ந்தது, வளையத்தில் CH_3,—NH_2,—OH; தொகுதிகள் முன்னதாகவே இருப்பின் வினை சுலபமாக நடைபெறுகிறது. உதாரணமாக ஃபீனாலை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்ய நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலமே போதுமானது. குளிர்ந்த வெப்ப நிலையிலும் அறை வெப்ப நிலையிலும் ஒரு நைட்ரோ தொகுதி மாத்திரம் வளையத்தினுள் செல்லுகிறது. அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலத்தைப் பயன்படுத்தி, வெப்ப நிலையையும் அதிகரித்தால் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட நைட்ரோ தொகுதிகளையுடைய வழிப்பொருள் விளைகிறது.

நைட்ரோ சேர்மங்கள் மஞ்சள் நிறமுடையவை. நைட்ரோ பென்சீன் மஞ்சள் நிற நீர்மமாகவிருக்கிறது. பெரும்பாலான நைட்ரோ சேர்மங்கள் மஞ்சள் நிற படிகங்களாகும். நீரில் கரையாதவை நீரை விட கனமானவை. ஆல்கஹால் பென்சீன் போன்ற கரிம கரைப்பான்களில் கரைபவை. மானோ நைட்ரோ சேர்மங்களை சிதையாமல் காய்ச்சி வடிக்கலாம். டை—, டிரை நைட்ரோ சேர்மங்கள் சூடுபடுத்தினால் சிதைபவை. சில சமயங்களில் வெடிக்கின்றவை. பெரும்பாலும் நீராவியில் காய்ச்சி வடியும் தன்மையுடையவை. அலிஃபாட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்களைப் போல் ஒடுக்கினால் அமீனைக் கொடுக்கின்றன. ஆனால் காரங்களுடன் அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள் உப்புக்களைக் கொடுப்பதில்லை. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் சேர்ந்து நைட்ராலிக் அமிலத்தையோ சியூடோ நைட்ராலையோ கொடுப்பதில்லை. (அலிஃபாட்டிக் அமீன்கள் இவைகளை கொடுக்கின்றன).

29-2. (a) நைட்ரோ பென்சின், $C_6H_5NO_2$

தயாரிப்பு

25 க. செ. மீ. பென்சீனை குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு சுமார் 15°Cக்கு குளிரவைத்து பிறகு, 30 க. செ.மீ. அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலமும் 35 க. செ. மீ. அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலமும் கலந்த அமிலக்கலவை, மெதுவாக சொட்டு சொட்டாகச் சேர்த்துக் குலுக்க வேண்டும். இச்சேர்க்கை சுமார் அரை மணி நேரம் பிடிக்கும். வெப்பநிலை 50°Cக்கு மேல் போகாமல் பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும். பிறகு இக்

கலவையை நீர்த் தொட்டியின் மேல் வைத்து சுமார் 45 நிமி டங்கள் சுமார் 70°Cல் ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்த வேண்டும். சூடுபடுத்தும் பொழுது குலுக்கிக் கொண்டிருக்க வேண்டும். பிறகு நன்றாக குளிர வைத்து நீரில் கொட்ட வேண்டும். (300 க. செ. மீ. நீர் போதுமானது). நைட்ரோ பென்சீன் நீர்மம் கனமானதால் அடியில் தங்குகிறது. பிரிபுனல் உதவியால் பிரித்து, நீராலும், நீர்த்த சொடியம் கார்பனேட்டு கரைசலாலும் கழுவப்படுகிறது. கழுவப்பட்ட நைட்ரோ பென்சீன் உருக்கிய கால்சியம் குளோரைடுவால் ($CaCl_2$) உலர்த்தப்பட்டு காய்ச்சி பகுக்கப்படுகிறது. 207°Cலிருந்து 211°C வரை கிடைக்கும் நைட்ரோ பென்சீன் தூய்மையானது தொழில் துறையிலும் இதே முறைதான் பயன்படுத்தப் படுகிறது.

நைட்ரோ ஏற்றம் செய்ய அதிக நைட்ரிக அமிலத்தை பயன்படுத்தினாலோ, வெப்பநிலையை அதிகரித்தாலோ டை நைட்ரோ பென்சீன் கிடைத்து விடுகிறது.

பண்புகள்

நைட்ரோ பென்சீன் ஒரு மஞ்சள் நீர்மம். அடர்த்திஎண் 1.204 (20°C) கொதிநிலை 209°C. அதை வியாபார முறையில் மிர்பேன் எண்ணெ (oil of mirbane) என்று கூறுவர். அது வாசனைப் பொருளாக பயன்படுகிறது. நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கலாம். நிலைத்தன்மையுடையது. அமிலத்தாலும், காரத்தாலும், ஆக்சிஜன் ஏற்றும் கரணிகளாலும் பாதிக்கப்படு வதில்லை. விஷத்தன்மையுடையது. இரத்தத்தின் சிவப்பு அணுக்களை அழித்துவிடும். தரை மெருகுக்கும், மிதியடிகள் மெருகுக்கும் பயன்படுகிறது. பெரும்பாலும் அனிலீனை தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

பண்பறி சோதனைகள்

(i) நைட்ரோ சேர்மத்தை, சினிக்பொடியும் ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையுடன், சேர்த்து கொதிக்க வைத்து வடிகட்டி, வடி நீருடன் ஃபெஹ்லிங் கரைசலை சேர்த்து சூடுசெய்தால் சிவப்புநிற வீழ்படிவு கிடைக்கும்.

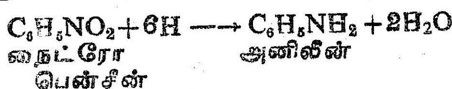
(ii) நைட்ரோ சேர்மத்தை, டின்-நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலகலவையால் ஒடுக்கி, நன்றாக குளிர வைத்து சோடியம் நைட்ரைட்டு ($NaNO_2$) கரைசலையும், β-நாஃப்த்

தாலின் காரக்கரைசலையும் சேர்த்தால் சிவப்பு நிற ஆசோ சாயம் கிடைக்கும்.

ஆக்சிஜன் ஒடுக்க வினைகள்

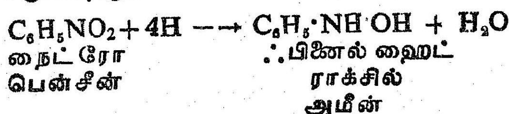
(i) *அமிலக்கரைசலில் ஒடுக்கம்*

நைட்ரோ பென்சீனை அடர் அமிலக்கரைசலில், ஸ்டானஸ் குளோரைடு-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக்கலவையால் அல்லது சின்க்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால், ஒடுக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது.



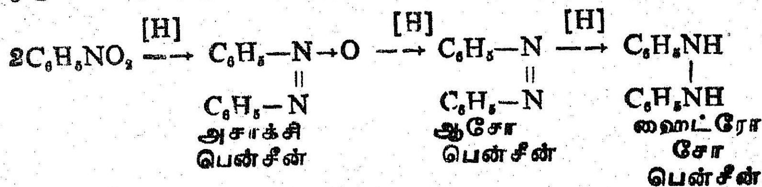
(ii) *நடுநிலைக்கரைசலில் ஒடுக்கம்*

அலுமினியம்–மெர்குரி இணை அல்லது சின்க்தூள் அமோனியம் குளோரைடு கரைசல் அல்லது அமோனியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசல் ஒடுக்கும் கரணியாக பயன்படுகிறது. இம்முறையில் நைட்ரோ பென்சீன் ஒடுக்கப்பட்டு ஃபினைல் ஹைட்ராக்சில் அமீனைத் தருகிறது. ஃபினைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் சுலபமாக அனிலீனை ஒடுக்கத்தால் கொடுக்கிறது.



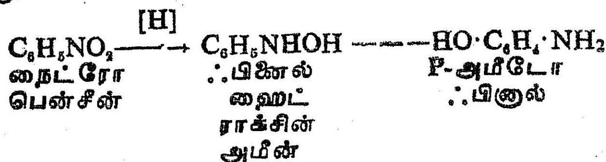
(iii) *காரக்கரைசலில் ஒடுக்கம்*

சின்க்தூளும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடும் சேர்ந்த கலவையாவது, ஸ்டானஸ் குளோரைடும் ($SnCl_2$) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடும் சேர்ந்த கலவையாவது, சோடியம் மெத்தாக்சைடும் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்த கலவையாவது ஒடுக்கியாக பயன்படுத்துகிறார்கள். இதில் நைட்ரோ பென்சீன் முதலில் அசாக்சி பென்சீனாகவும் பிறகு ஆசோ பென்சீனாகவும் ஒடுக்கப்படுகிறது.



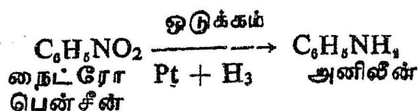
(iv) *மின்பகுப்பால் ஒடுக்கம்*

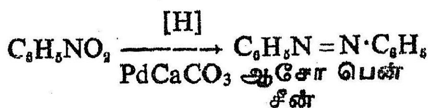
அடர் கந்தக அமிலத்தில் கரைக்கப்பட்டுள்ள நைட்ரோ பென்சீனை மின்பகுப்பு முறையால் ஒடுக்கினால் ∴பினைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் வழியாக P-அமீடோ ∴பீனாலைக் (P- amidophenol) கொடுக்கிறது. நைட்ரோ பென்சீனின் நீர்த்த அமிலக் கரைசலை மின்பகுப்பால் ஒடுக்கினால் அனிலீன் கிடைக்கிறது.



(v) *ஹைட்ரஜன் வாயுவால் ஒடுக்கம்*

பிளாட்டினம் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் வாயுவானது நைட்ரோ பென்சீனை அனிலீனாக ஒடுக்குகிறது. கால்சியம் கார்பனேட்டு ($CaCO_3$) தூள் மேலுள்ள பல்லாடியம் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் நைட்ரோ பென்சீன் ஆசோ பென்சீனாக ஒடுக்கப்படுகிறது.

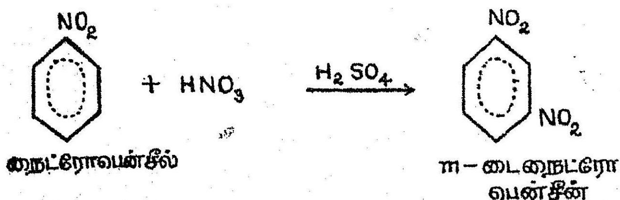




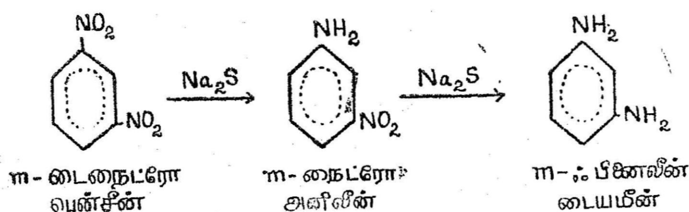
29-2. (b) *டை நைட்ரோ பென்சீன்*

(i) *m-டை நைட்ரோ பென்சீன்*

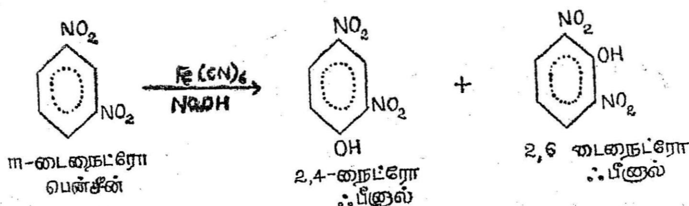
அடர் நைட்ரிக் அமிலமும், அடர் சல்∴பூரிக் அமிலமும் சம அளவிலுள்ள கலவையை 100°C வெப்பநிலைக்கு உயர்த்தி நன்றாக கலக்கி, அத்துடன் சொட்டு சொட்டாக நைட்ரோ



பென்சீனை கலந்தால் m-நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. இதை எத்தில் ஆல்கஹாலிருந்து படிகமாக்கி தூய்மையாக்கலாம். இதன் உருகுநிலை 90°C. இது நீரில் கரையாது. நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கலாம். m-டை நைட்ரோ பென்சீனை டின் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமில கலவையால் ஒடுக்கினால் m-ஃபினைலீன் டையமீன் கிடைக்கிறது. சோடியம் சல்ஃபைடு அல்லது அமோனியம் சல்ஃபைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலால் ஒடுக்கினால் முதலில் m-நைட்ரோ அனிலீனும் கடைசியாக m-ஃபினைலீன் டையமீனும் கிடைக்கிறது.



m-டை நைட்ரோ பென்சீனை பொட்டாசியம் ஃபெர்ரிசயனைடுவின் காரக்கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் 2,4-டை நைட்ரோ ஃபினாலும், சிறிதளவு 2,6-டைநைட்ரோ ஃபீனாலும் கிடைக்கிறது.

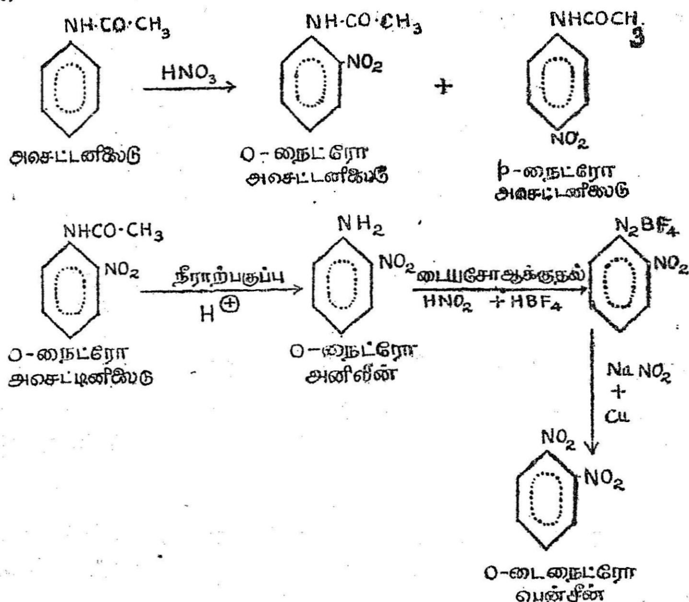


(ii) O-டைநைட்ரோ பென்சீன்

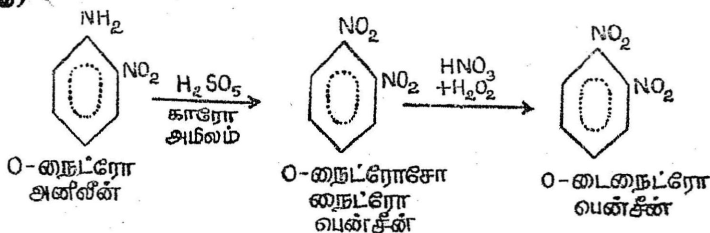
மேலே குறிப்பிட்ட முறையில் m-ஐசோமருடன் சிறிதளவு O-, P-ஐசோமர்களை பெறலாம். அதிக அளவில் O-, Pஐசோமர்களை அனிலீனிலிருந்து கீழ்க்கண்ட முறையில் பெறலாம். அனிலீனை, அமீனோ தொகுதியின் அசெட்டால் தொகுதி ஏற்றத்தால் அசெட்டனிலைடுவாக மாற்றவேண்டும். இவ்வாறு செய்யாவிடில் அனிலீன் சுலபமாக நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும். அசெட்டினிலைடு நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து O-நைட்ரோ அசெட்டனிலைடுவையும், 9-நைட்ரோ

அசெட்டனிலைடுவையும் தருகிறது. இவ்விரண்டு ஐசோமர்களையும் பிரித்து பிறகு ஒவ்வொன்றுடனும் வினைபுரிந்து அந்தந்த டை நைட்ரோ பென்சீன் சேர்மத்தைப் பெறவேண்டும்.

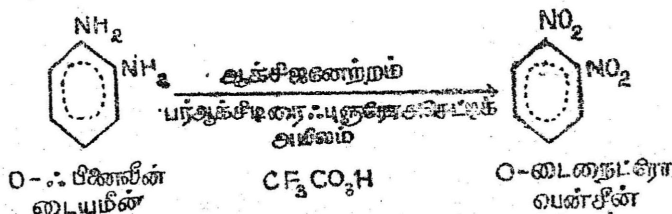
(அ)



(ஆ)

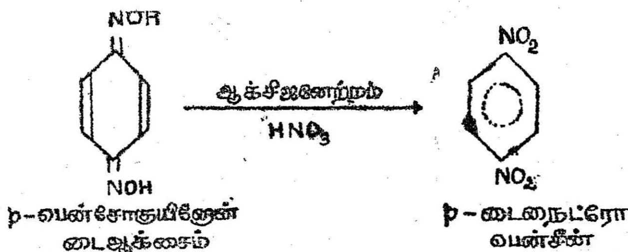


(இ)



(iii) P-டை நைட்ரோ பென்சீன்

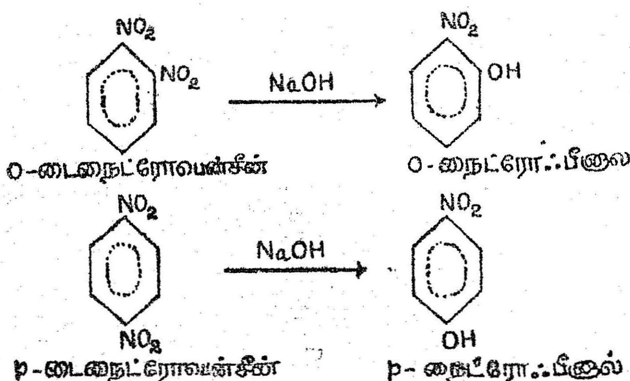
P-நைட்ரோ அசெட்டனிலிருந்து மேலே கூறப்பட்ட முறைகளை கையாண்டு p-டை நைட்ரோ பென்சீனைப் பெறலாம். p-பென்சோகுயினோன் டை ஆக்சைமை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தும் பெறலாம்.



O-,p-டை நைட்ரோ பென்சீன்களின் பண்புகள்

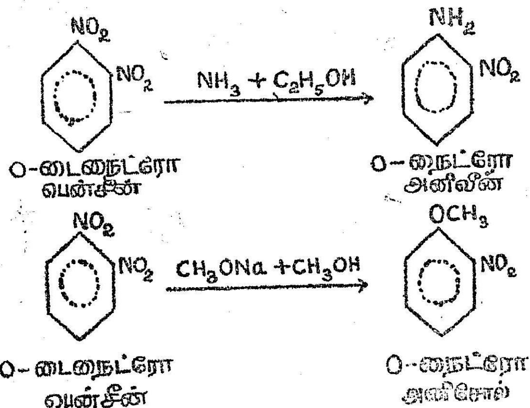
O-p- டை நைட்ரோ பென்சீன் சேர்மங்கள் திண்மங்கள் நிறமற்றவை. அவைகளின் உருகுநிலை முறையே 118°C, 173°C யும் ஆகும்.

இந்த இருசேர்மங்களும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் நைட்ரோ ஃபினோலைத் தருகின்றன.



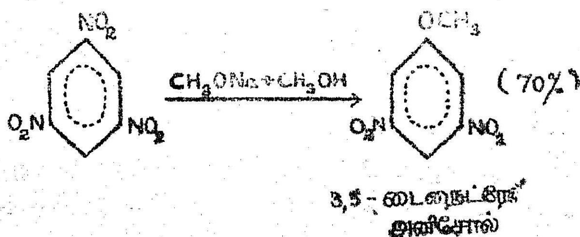
எத்தனால் கலந்த அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்தால் அந்தந்த நைட்ரோ அனிலீன் கிடைக்கிறது. சோடியம் மெத்தாக்ஸைடுவின் மெத்தனால் கரைசலை வினைபுரியச்செய்தால் அந்தந்த

நைட்ரோ அனிசோல்கள் கிடைக்கின்றன. ஒரு நைட்ரோ தொகுதி மாத்திரமே மாற்றமடைகிறது என்பதை கவனிக்க. O-டை நைட்ரோ பென்சீன், p-டை நைட்ரோ பென்சீன் என்ற இரு சேர்மங்களுமே இவ்வினைகளைத் தருகின்றன.



(iv) s-டிரை நைட்ரோ பென்சீன் (1,3,5, டிரை நைட்ரோ பென்சீன்)

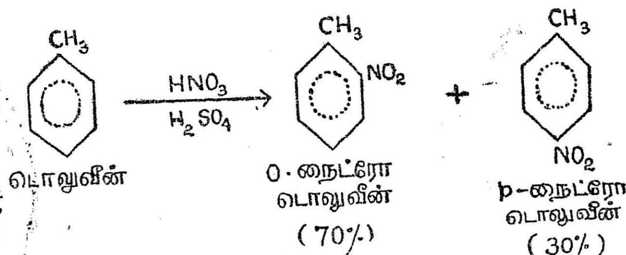
மூன்று டிரை நைட்ரோ பென்சீன்களில் இதுவே முக்கியமானது. m-டை நைட்ரோ பென்சீனை புகையும் அடர் நைட்ரிக் அமிலமும் புகையும் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் s-டிரை நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. இவ்வினை முடிய சுமார் 5 நாட்கள் ஆகின்றன. ஏனெனில் பென்சீன் வளையத்தில் மூன்றுவது நைட்ரோ தொகுதியை புகுத்துதல் கடினம். s-டிரை நைட்ரோ பென்சீன் நிறமற்ற தகடுகளாக படிகமாகிறது; உருகுநிலை 122°C காரக்கரைசலுடன் மஞ்சள் நிறத்தை கொடுப்பதால் வீரியமற்ற அமிலங்களை தரம் பார்க்கும் பொழுது இதை நிறங்காட்டியாக பயன்படுத்துகிறார்கள். சோடியம் மெத்தாக்சைடுவின் மெத்தனால் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் 3, 5—டை நைட்ரோ அனிசோல் கிடைக்கிறது.



29-3. நைட்ரோ டொலுவீன்கள்

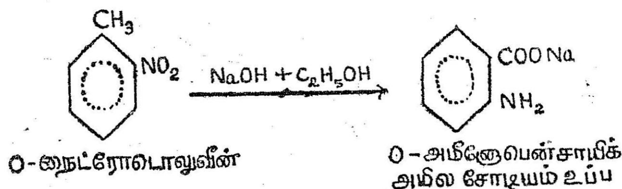
29-3. (a) மானோ நைட்ரோ டொலுவீன்கள்

டொலுவீனில் அல்க்கைல் தொகுதியிலிருப்பதால் கிளர்வு கொண்டதாகி சுலபமாக கலவை அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றத்தைக் கொடுக்கிறது. முதலில் O-நைட்ரோ சேர்மமும், p-நைட்ரோ சேர்மமும் விளைகின்றன.



அசெட்டைல் நைட்ரேட்டுவை நைட்ரோ தொகுதி ஏற்றும் காரணியாக பயன்படுத்தினால் 90% O-நைட்ரோ டொலுவீன் கிடைக்கிறது. O-ஐசோமரின் உருகுநிலை —4°C. p-ஐசோமரின் உருகுநிலை 54°C. அதிக வேறுபாடு இருப்பதால் இரண்டையும் குறையழுத்தத்தில் பின்னக்காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் பிரிக்கலாம். நைட்ரோடொலுவீன்களை ஒடுக்கினால் டொலுயிடின் (toluidine) கள் கிடைக்கின்றன.

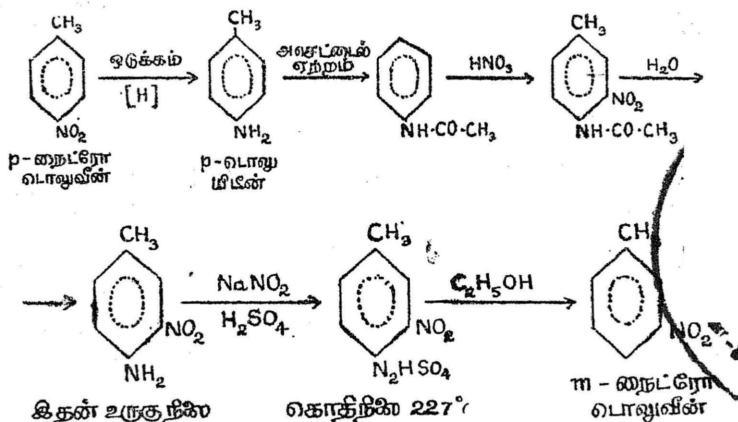
O-நைட்ரோடொலுவீனை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனால் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் O-அமினோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது ஒரு மூலக்கூறின் உட்சார்ந்த ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்கமாகும்.



m-நைட்ரோ டொலுவீன்

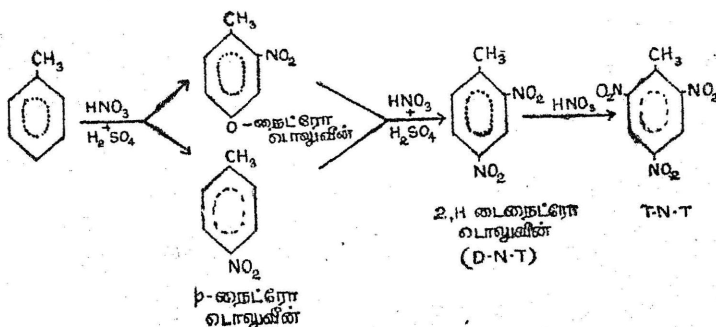
இதை டொலுவீனிலிருந்து நேராக நைட்ரோ ஏற்றத்தினால் பெறமுடியாது. p-நைட்ரோ டொலுவீனை ஒடுக்கி p-டொலுயி

டனுக மாற்றிக் கொண்டு அதை பிறகு அசெட்டைல் வழி பொருளாக்க வேண்டும். இதை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்து கிடைத்த நைட்ரோ வழிப் பொருளிலிருந்து அமீனே தொகுதியை (டையசோ ஆக்கல் வழியாக) நீக்கி m-நைட்ரோ டொலுவீன் கிடைக்கப்பெறுகிறது.



29-3. (b) டிரை நைட்ரோ டொலுவீன் (T. N. T.)

இது ஒரு அதிகமாக பயன்படும் வெடிமருந்தாகும். மானே நைட்ரோ டொலுவீன், டை நைட்ரோ டொலுவீன் வழியாக கிடைக்கப் பெறுகிறது. இதை தூண்டு வெடியால் (detonator) தான் வெடிக்கச் செய்ய முடியும். ஆகையால் இதை சுலபமாக கையாளலாம். டை நைட்ரோ டொலுவீனிலிருந்து T. N. T யை பெற புகையும் மிக அடர்வுற்ற நைட்ரிக் அமிலம் தேவை. இது 2, 4, 6—டிரை நைட்ரோ டொலுவீனும், 2, 4, 5—டிரை நைட்ரோ டொலுவீனும் சிறிய அளவில் T. N. T. யுடன் கிடைக்கின்றன. T. N. T. யை அமோனியம் நைட்ரேட்டுவுடன் கலந்து அமெட்டால் (amatol) என்ற பெயருடன் வெடிமருந்தாக பயன்படுத்துகிருர்கள்.



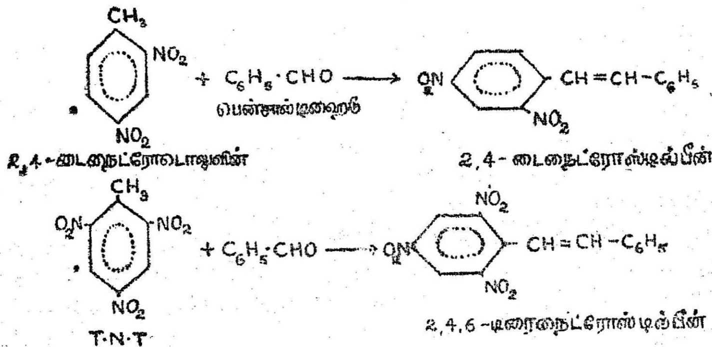
வைனலஜி (vinology)

$CH_2=CH-$ என்பது வைனைல் தொகுதி. இது கிளர்வு கொண்ட தொகுதி. குரோட்டானல்டிஹைடு, $CH_3-CH=CH.CHO$, என்ற சேர்மத்திலுள்ள மெத்தில் தொகுதியின் γ- ஹைட்ரஜன் சுலபமாக இடப்பெயர்ச்சி செய்யப் படுவதற்கு வைனலஜியே காரணம். குரோட்டானல்டிஹைடுவில் ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. இதன் முனைவுகொள் தன்மை மூலக்கூறுவின் தொடர் வழியாக, உடன் இசைவால், γ- ஹைட்ரஜனுக்கு கடத்தப் படுகிறது.



$$R.CHO + CH_3-CH=CH-CHO \longrightarrow R\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2=CH.CHO$$

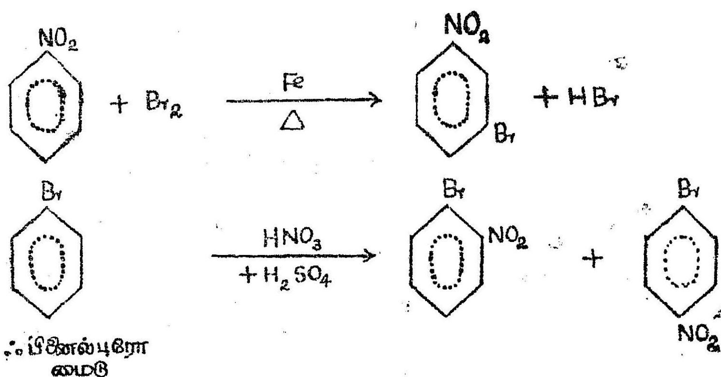
பென்சீன் வளையத்திலுள்ள இரட்டைப் பிணைப்பாலும், O—,p— இடங்களிலுள்ள நைட்ரோ தொகுதிகளாலும் வைனலஜியை டைநைட்ரோ டொலுவீனிலும் டிரை நைட்ரோ டொலுவீனிலும் காணலாம். பென்சால்டிஹைடுவுடன் கூடி சுருக்க வினையைக் (condensation) கொடுக்கிறது.



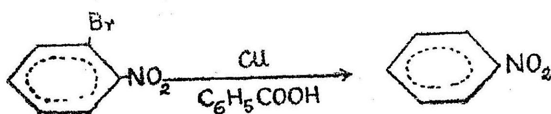
29-4. ஹாலஜனோ நைட்ரோ பென்சீன்கள்

நைட்ரோ பென்சீனை ஹாலஜனேற்றம் செய்தால் m-ஹாலஜனோ நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. ∴ பினைல் ஹாலைடுவை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் O-,P-ஹாலஜனோ நைட்ரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.

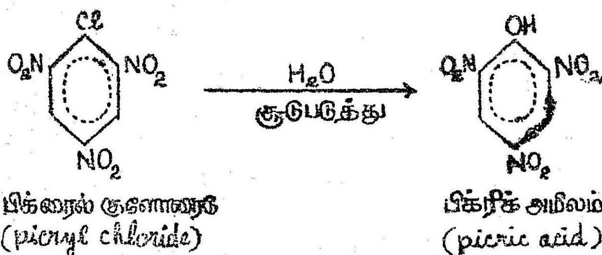
O-,P-இடங்களில் நைட்ரோ தொகுதியையுடைய ஹாலஜன் தொகுதிகள் கிளர்வு கொண்டவை. காரக்கரைசல் அமோனியாவின் எத்தனால் கரைசல் முதலியவைகளுடன் சூடு



படுத்தினால் முறையே நைட்ரோ ஃபீனாலும், நைட்ரோ அனிலீனும் கிடைக்கிறது. காப்பர்தூள் பென்சாயிக் அமில கலவையுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் ஹாலஜன் அணு நீக்கப் படுகிறது. அயோடினாக விருந்தால் எவ்விடத்திலிருந்தாலும் நீக்கப்படுகிறது. குளோரின் அல்லது புரோமினாகவிருந்தால் O-இடத்திலிருந்தும் P-இடத்திலிருந்தும் நீக்கப்படுகிறது. புளோரின் மாத்திரம் நீக்கப்படுவதில்லை.



நைட்ரோ தொகுதிகள் இரண்டு O-இடங்களிலும் ஒரு P-இடத்திலுமிருந்தால் அந்த டிரை நைட்ரோ ஹாலைடு மிகவும் கிளர்வுற்றது. ஹாலஜன் தொகுதியை சுலபமாக-OH தொகுதியால் பதிலீடு செய்யலாம், நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தாலே போதுமானது.

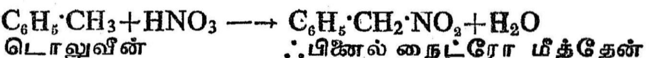


பிக்ரைல் குளோரைடு (picryl chloride) பிக்ரிக் அமிலம் (picric acid)

m-ஹாலஜனே நைட்ரோ பென்சீன் இம்மாதிரி கிளர்வு கொண்டதல்ல. இவ்வினைகளை கொடுப்பதில்லை.

29-5. ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன், $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$

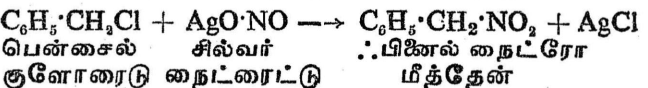
(i) டொலுவீனை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து உருக்கி மூடிய குழாயினுள் வைத்து 100°Cல் சூடுபடுத்தினால் ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5 \cdot CH_3 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 + H_2O$$

டொலுவீன் ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன்

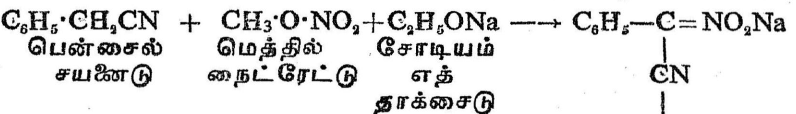
(ii) பென்சைல் குளோரைடுவை நீர்கலந்த சில்வர் நைட்ரைட்டுவின் எத்தனால் கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5 \cdot CH_2Cl + AgO \cdot NO \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 + AgCl$$

பென்சைல் குளோரைடு, சில்வர் நைட்ரைட்டு, ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன்

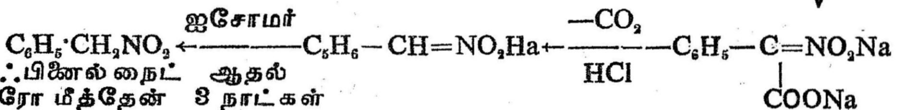
(iii) பென்சைல் சயனைடுவுடன் அல்க்கைல் நைட்ரேட்டை சோடியம் எத்தாக்சைடு முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் சுமார் 50% விளைச்சலில் ∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5 \cdot CH_2CN + CH_3 \cdot O \cdot NO_2 + C_2H_5ONa \longrightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}=NO_2Na$$

பென்சைல் சயனைடு, மெத்தில் நைட்ரேட்டு, சோடியம் எத்தாக்சைடு

NaOH கரைசல் சூடுபடுத்து

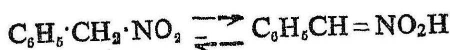


$$C_6H_5 \cdot CH_2NO_2 \xleftarrow[\text{ஆதல் 3 நாட்கள்}]{\text{ஐசோமர்}} C_6H_6-CH=NO_2Ha \xleftarrow[HCl]{-CO_2} C_6H_5-\underset{\displaystyle COONa}{\underset{|}{C}}=NO_2Na$$

∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன்

பண்புகள்

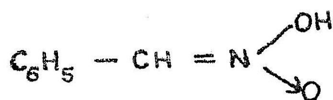
∴பினைல் நைட்ரோ மீத்தேன் ஒரு மஞ்சள் நீர்மம். கொதிநிலை 226°C. இவ்வெப்ப நிலையில் சிதைகிறது. இது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரைகிறது. கரைந்த பிறகு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நடுநிலையாக்கினால் வெண்மையான திண்ம ஐசோமர் படிகிறது.



$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \rightleftharpoons C_6H_5CH=NO_2H$$

மஞ்சள் எண்ணெய் கொதிநிலை 226°C (நைட்ரோ சேர்மம்) — திண்மம் உருகுநிலை 84°C (அமில நைட்ரோ சேர்மம்)

இதை நைட்ரோ-அமில நைட்ரோ இயங்கு சமநிலை (nitro acinitro tautomerism) என்பர். அமில நைட்ரோ சேர்மம் அமிலத்தன்மையுடையது. மெதுவாக நைட்ரோ சேர்மமாக மாறுகிறது. அமில நைட்ரோ சேர்மம் மின்கடத்தும் தன்மையது, புரோமின் நிறத்தை மறையச் செய்கிறது. ∴பெர்ரிக் குளோரைடுடன் செம்பழுப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது, சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலில் விரைவில் கரைகிறது. இதனால் அதில்—OH தொகுதியும் இரட்டைப் பிணைப்பும் இருக்கின்றனவென்று தெளிவாகிறது.

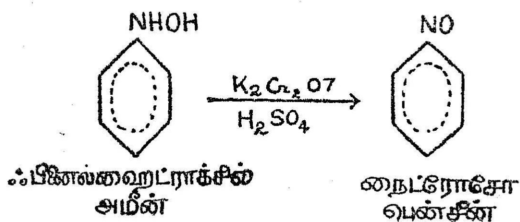


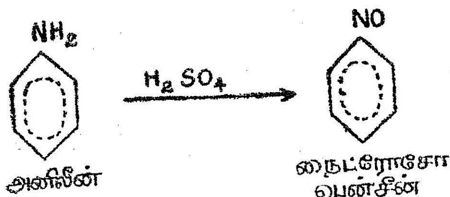
அமில நைட்ரோசேர்மம்

29-6. அரோமேட்டிக் நைட்ரோ சேர்மங்கள்

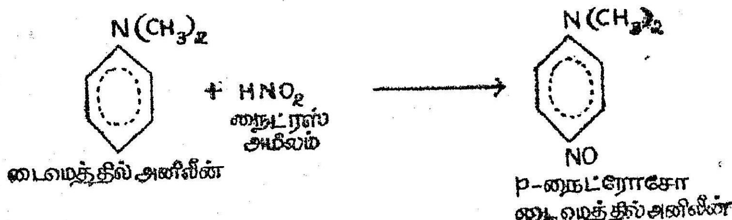
எளிய நைட்ரோ சேர்மம் நைட்ரோ பென்சீன் ஆகும் இது ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 68°C. கரைசலிலும், உருகிய நிலையிலும், ஆவி நிலையிலும் பச்சை நிறமாகவிருக்கிறது. இது ஒருபடியின் (monomer) நிறமாகும். திடநிலையில் இருபடியாகவிருக்கிறது (dimer); நீரமற்றது.

∴பினைல் ஹைட்ராக்சில் அமீனை டைகுரோமேட்டி-சல்.∴பூரிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நைட்ரோசோபென்சீன் விளைகிறது. அல்லது அனிலீனை காரோ அமிலத்தால் (caro's acid) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நைட்ரோசோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



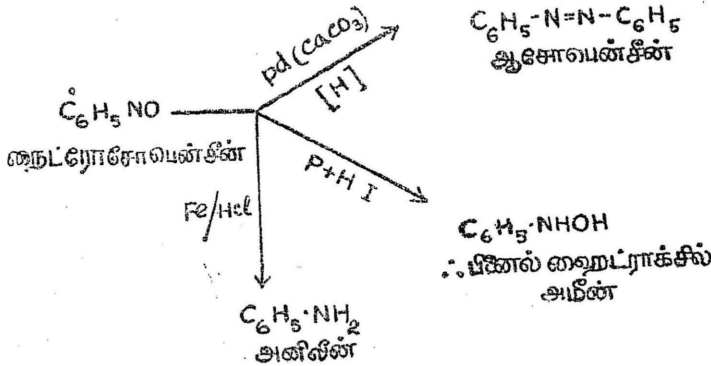


டைமெத்தில் அனிலீனை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் p-நைட்ரோசோ டைமெத்தில் அனிலீன் கிடைக்கிறது.

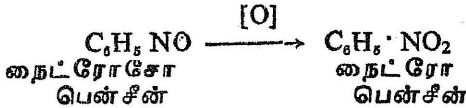


நைட்ரோசோ பென்சீனின் பண்புகள்

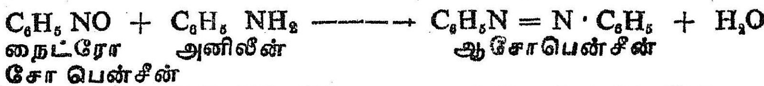
(i) நைட்ரோ சோபென்சீனை ஹைட்ரஜனால் பல்லாடியம் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கினால் ஆசோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. கால்சியம் கார்பனேட்டுதூள் மேல் பல்லாடியத்தை படியவைத்து பயன்படுத்துகின்றனர். சிவப்பு பாஸ்பரஸ் ஹைட்ரயாடிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் ஃபினைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் கிடைக்கிறது. இரும்பும் அமிலமும் சேர்ந்தகலவையால் ஒடுக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது.

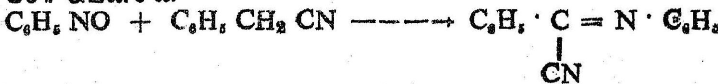


(ii) நைட்ரோசோ பென்சீனை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் அல்லது கார ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு அல்லது நைட்டிரிக் அமில ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடு கலவையால், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நைட்ரோ பென்சீன் விளைகிறது.



(iii) நைட்ரோசோ பென்சீன் அனிலுடன் சுருக்கு வினையில் ஈடுபடுகிறது. கிளர்வுள்ள மெத்திலீன் (reactive methlene) தொகுதியுடனும் சுருக்கு வினையில் ஈடுபடுகிறது.





வினாக்கள்

(1) நைட்ரோ ஏற்றம் கரணிகள் யாவை ? விவரி.

(2) நைட்ரோ பென்சீனை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் முக்கிய வினைகள் யாவை ?

(3) O-நைட்ரோ பென்சீன் m-நைட்ரோ டொலுவீன் முதலியவைகளை தயாரிப்பது எவ்வாறு ?

(4) வைகுலஜி என்றால் என்ன ?

(5) நைட்ரோசோ சேர்மங்களை தயாரிக்கும் முறைகளையும் அவைகளின் வினைகளையும் [விவரி.

30. அரோமேட்டிக் அமீன்கள்

(Aromatic amines)

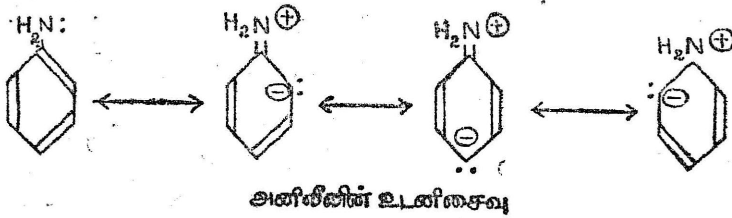
30—1. *அமீனோ தொகுதி*

டிக் அமீன்களை அமோனியாவிலுள்ள ஹைட்ரஜனை அரைல் தொகுதியால் அரோமேட் பதிலீடு செய்யப்பட்ட சேர்மமெனக் கருதலாம்.

NH_3	$C_6H_2NH_2$	$(C_6H_5)_2NH$	$(C_6H_5)_3N$
அமோ னியா	அனிலீன் (ஓரிணை அமீன்)	டை ஃபினைல் அமீன் (ஈரிணை அமீன்)	டிரை ஃபினைல் அமீன் (மூவிணை அமீன்)

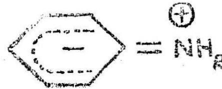
அமீன் தொகுதியிலுள்ள நைட்ரஜனின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டை புரொட்டான் ஏற்பியாகவிருந்து சேர்மத்திற்கு காரத் தன்மையை கொடுக்கிறது. $R-\underline{N}(H)-H$. பென்சீன் வளையத்திலுள்ள பிணைக்கப்படாத எலெக்ட்ரான் இரட்டைகள் நைட்ரஜனின் தனி எலெக்ட்ரான் இரட்டையுடன் உடன் [இசைவு கொண்டிருப்பதால் புரொட்டானை முழு கவர்ச்சியுடன் ஈர்க்க முடியாது. ஆகையால் அரோமேட்டிக் அமீன்களில் காரத் தன்மையானது. அலிஃபாட்டிக் அமீன்களின் காரத்தன்மையை விட குறைந்து காணப்படுகிறது.

அல்க்கைல் தொகுதி எலெக்ட்ரானை வெறுத்துத்தள்ளும் தொகுதியாகும். ஆகையால் அல்க்கைல் தொகுதியின் பதிலீடு காரத்தன்மையை அதிகமாக்கும். ஆனால் நைட்ரோ [தொகுதி ஒரு எலெக்ட்ரானை ஈர்க்கும் தொகுதியாகும். ஆகையால் நைட்ரோ தொகுதியின் பதிலீடு அனிலீனின் காரத்தன்மையை குறைக்கிறது.



அனிலீனின் உடனிசைவு

அமீனோ தொகுதியின் மேலுள்ள நேர்மின் சுமை அதை வீரியமற்ற காரமாக்கிவிடுகிறது. மேலே காட்டப்பட்ட உடன் இசைவை பொதுவாகக் கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.



அரோமேட்டிக் அமீனுக்கும் அலிஃபாட்டிக் அமீனுக்குமுள்ள வேறுபாடு :-

(i) அரோமேட்டிக் நைட்ரோ தொகுதியை ஒடுக்கியே அரோமேட்டிக் அமீன்களை பெறலாம். அலிஃபாட்டிக் அமீன் களை இம்மாதிரி பெறமுடியாது.

(ii) அமோனியாவின் $K_b = 1.75 \times ^{-15}$. அனிலீனின் $K_b = 4 \cdot 6 \times 10^{-10}$. மெத்தில் அமீனின் $K_b = 5 \times 10^{-14}$. டைஃபினைல் அமீனின் $K_b = 7 \cdot 6 \times 10^{-14}$. இதிலிருந்து அரோமேட்டிக் அமீன்கள் குறைந்த காரத்தன்மையை உடையவை எனத் தெரிகிறது. அலிஃபாட்டிக் அமீன்கள் அமோனியாவைவிட அதிக காரத்தன்மை உடையவை. அல்க்கைல் தொகுதி வளை யத்திலிருக்கும் பொழுதும் காரத்தன்மையை அதிகமாக்குகிறது. எத்தில் அனிலீனின் $K_b = 1.3 \times 10^{-9}$. நைட்ரோ அனிலீனின் $K_d = 1 \times 10^{-14}$.

(iii) ஓரிணை அரோமேட்டிக் அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத் துடன் டையசோ சேர்மங்களை கொடுக்கிறது. அலிஃபாட்டிக் ஓரிணை அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஆல் கஹாலைக் கொடுக்கிறது.

(vi) அரைல் தொகுதியை முழுவதுமாகவுடைய நான்கிணை (quaternary) சேர்மங்கள் கிடைப்பது அரிது. ஆனால் அல்க் கைல் தொகுதியை முழுவதுமாகவுடைய நான்கிணை (NR_4X) சேர்மத்தை தயாரிக்கலாம்.

(v) வளைய சேர்மங்களுக்கே உரித்தான பதிலீட்டு வினைகளை அரோமேட்டிக் அமீனோ சேர்மங்களில் காணலாம். நேர்த்தொடர் சேர்மத்துக்கான பதிலீட்டு வினைகளை அலிபாட்டிக் அமீன்கள் கொடுக்கின்றன.

30—2 *ஒரிணை அரோமேட்டிக் அமீன்கள்*

முக்கியமானவை (a) அனிலீன் (b) ட்டோலுடீன் (c) பென்சைல் அமீன் (d) பினைலீன்டையமீன்.

30-2 (a) அனிலீன் $C_6H_5NH_2$

இதை அமீனோ பென்சீன் அல்லது ஃபினைல்அமீன் என்று கூறுவர். இண்டிகோவை உலர் காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தினால் அனிலீன் விளைகிறது என்பதை முதன் முதலில் 1826ஆம் ஆண்டில் உன்வரடார்பென் (unverdorben) என்பவர் கண்டறிந்தார். இந்தியன் இண்டிகோவை போர்ச்சுகேசியர் 'அனில்' என்ற பெயரால் அழைத்தார்கள். ஆகையால் விளை பொருளை அனிலீன் என்று குறிப்பிட்டனர்.

தயாரிப்பு

நைட்ரோ பென்சீனை ஒடுக்கினால் அனிலீன் கிடைக்கிறது. சாதாரணமாக பயன்படும் ஒடுக்கும் வினைபொருள்கள் :-

(அ) டின்னும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும்

(ஆ) ஸ்டானஸ் குளோரைடுவையும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும்

(இ) இரும்பும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும்

(ஈ) இரும்பும் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு கலந்த நீரும்

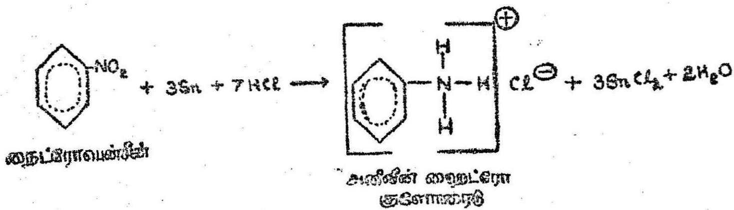
(உ) சின்க் அசெட்க்கு அமில கலவை

(ஊ) வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜன் வாயு

(i) சோதனைச்சாலையில் டின்னும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை ஒடுக்கியாக பயன் படுகிறது.

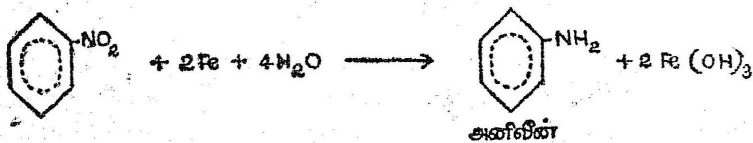
25 கிராம் நைட்ரோ பென்சீனும் $(C_6H_5NO_2)$ 50 கிராம் சின்க் சிறு மணிகளும் குடுவையில் எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டு

ஆவிமீள் (Reflux) குளிர்கலத்தால் மூட வேண்டும். இதை குளிர் நீர் தொட்டியில் வைத்துக்கொண்டு 100C.C. அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை சொட்டுச் சொட்டாக சேர்த்து குலுக்க வேண்டும் வெப்பநிலை 90°Cக்கு மேல் போகக் கூடாது. குளிர்கலத்தை பிறகு நீக்கிவிட்டு, கொதிக்கும் நீர் தொட்டியில் அரைமணி நேரம் சூடுபடுத்திப்பிறகு அறை வெப்பநிலைக்கு கொணர வேண்டும். 100க.செ.மீ. நீரில் 75 கிராம் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவை கரைத்துப் பெற்ற கரைசலை மெதுவாக கலந்து பிறகு நீராவியாக காய்ச்சி வடித்



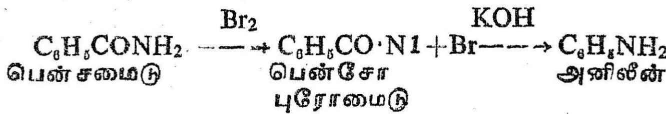
தால் அனிலீன் கிடைக்கிறது. அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவானது ஸ்டானஸ் குளோரைடுவுடன் ஒரு இரட்டை உப்பைக் கொடுக்கிறது. அதன் வாய்பாடு $C_6H_5NH_2$ HCl, $SnCl_2$.

(ii) வியாபார முறையில் நைட்ரோ பென்சீனை இரும்புத் தூள்—நீர்க்கலவையால் ஒடுக்கி அனிலீனைப் பெறுகிறார்கள். ∴பெர்ரஸ் சல்∴பேட்டு அல்லது ∴பெர்ரிக்குளோரைடு அல்லது ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை மிக மிகச் சிறிய அளவில் நீருடன் கலக்க வேண்டும். இம்முறையில் காரக் கரைசலை பயன்படுத்தி அனிலீனை விடுவிக்க தேவையில்லை நேராகவே கிடைக்கிறது.



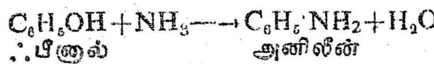
(iii) ஹாப்மன் வினை (Hofmann reaction)

பென்சமைடுவை புரோமின்-பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையுடன் வினை புரியச் செய்தால் அனிலீன் கிடைக்கிறது.



(iv) *ஃபீனாலிலிருந்து*

ஃபீனாலை சின்க் குளோரைடு—அமோனியா என்ற இரட்டை சேர்மத்துடன் 300°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் அனிலீன் விளைகிறது. அத்துடன் சிறிது டைஃபினைல் அமீனும் $[(C_6H_5)_2NH]$ கிடைக்கிறது.



(v) *பென்சீனிலிருந்து*

பென்சீனையும் அமோனியாவையும் 500°Cல் நிக்கல் பொடியின் முன்னிலையில் வினை புரியச் செய்தால் அனிலீன் கிடைக்கிறது. மிகச் சிறிய அளவில்தான் கிடைக்கிறது.



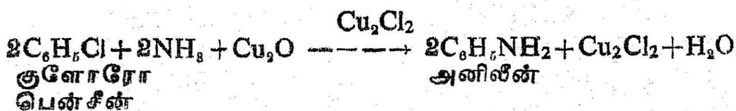
(vi) நைட்ரோ பென்சீனை எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைத்துக் கொண்டு ஹைட்ரஜனையும் பிளாட்டினம் அல்லது நிக்கல் வினைவேகமாற்றியையும் சேர்த்துக் குலுக்கினால் அனிலீன் கிடைக்கிறது.

நைட்ரோ பென்சீனை மிகவும் நீர்த்த. அமிலத்தில் மின் பகுப்பு ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்திற்கு உட்படுத்தினாலும் அனிலீன் நல்ல விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.

(vii) *டோமுறை* (Dow Process)

இம்முறையும் வியாபார முறையில் அதிக அளவு அனிலீனை அடைவதற்கு பயன்படுத்துகிறார்கள்.

குளோரோ பென்சீன், அமோனியாவின் நீர்க்கரைசலுடன் 200°Cல், 60 வா. ம. அ. வில் கூப்ரஸ் ஆக்சைடு—கூப்ரஸ் குளோரைடு முன்னிலையில் வினைபுரிந்து 90% விளைச்சலில் அனிலீனைத் தருகிறது. இத்துடன் சிறிதளவு ஃபீனாலும் டைஃபினைல் அமீனும் விளைகிறது.



அனிலீனின் பண்புகள்

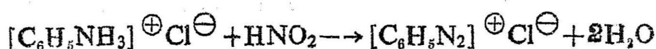
தொகுப்பு முறையால் தயாரித்த அனிலீன் நிறமற்ற நீர்ம மாகும். ஆனால் நிலக்கரிதாரிலிருந்து கிடைக்கப் பெற்ற அனிலீன் வெளிச்சத்திலும் காற்றிலும் பட்டவுடன் பழுப்பு நிறமாக மாறி விடுகிறது. இது அத்துடனிருக்கும் மாசுவான தயோ ஃபீனின் (thiophene) பண்பினாலாகும். நீரை விட கனமானது. 3% விகிதம் நீரில் கரையும் தன்மையது. ஆல்கஹால், ஈதர், பென்சீன் போன்ற கரிம கரைப்பான்களில் கரைகிறது. நெடியேறும் தன்மையை உடையது.

பிளாட்டினக் குளோரைடுவுடனும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடனும் சேர்ந்து மஞ்சள் நிற 'அனிலீன் பிளாட்டினி குளோரைடுவைத் [$(C_6H_6NH_2)_2H_2PtCl_6$] தருகிறது. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு வையும் [$C_6H_5N^+H_3Cl^+$], சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் அனிலீன் சல்பேட்டையும் [$(C_6H_5NH_3)_2^+ + SO_4^{--}$] கொடுக்கிறது. அனி லீனின் நீர்க்கரைசலுடன் Al, Fe, Zn உப்புக் கரைசல்களை சேர்த்தால் அவைகளின் ஹைட்ராக்சைடு விளைகிறது.

வினைகள்

(i) *நைட்ரஸ் அமிலத்துடன்*

மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் நைட்ரஸ் அமிலமானது அனிலீனுடன் வினை புரிந்து டையசோனியம் உப்புவைத் தருகிறது. இது அதிக நேரம் வைத்திருந்தாலோ, வெப்ப படுத்தினாலோ ஃபீனாலாக மாறிவிடுகிறது.



$$[C_6H_5NH_3]^{\oplus}Cl^{\ominus} + HNO_2 \longrightarrow [C_6H_5N_2]^{\oplus}Cl^{\ominus} + 2H_2O$$

அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு — பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு

அரோமேட்டிக் ஓரிணை அமீன்களின் அமிலக் கரைசலை சோடியம் நைட்ரைட்டு கரைசலுடன் ஸ்டார்ச்சு-அயோடைடு தாளின் உதவியால் மேற்கண்ட வினையை பயன் படுத்தி தரம் பார்க்கலாம்.

(ii) *அமிலக் குளோரைடுவுடன்*

அமில குளோரைடு அல்லது அமில நீரிலி அனிலீனுடன் வினை புரிந்து அனிலைடுகளை (anilides) தருகின்றன. இவைகள்

படிகதிண்மங்களாதலால் அமீனோ சேர்மங்களின் அளவறி பகுப்பாய்வுக்கு பயன் படுகின்றன.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + HCl$$

அனிலீன் அசைட்டைல் குளோரைடு அசெட்டனிலைடு

(iii) *அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன்*

எடுத்துக் காட்டாக மெத்திம் அயோடைடு அனிலீனுடன் வினைபுரிந்து அமீனோ தொகுதியின் ஒரு ஹைட்ரஜன் பதிலீட்டால் மானோ மெத்தில் அனிலீனைத் தருகிறது. இது ஒரு ஈரிணை அமீன். மேலும் ஒரு மெத்தில் அயோடைடு மூலக்கூறுவுடன் வினைபுரிந்து டை மெத்தில் அனிலீன் என்ற மூவிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது. இது மேலும் ஒரு மெந்திம் அயோடைடு மூலக்கூறுவுடன் வினை புரிந்து டை மெத்தில் அயோடைடு மூலக்கூறுவுடன் வினைபுரிந்து ஃபினைல் டிரை மெத்தில் அமோனியம் அயோடைடு என்ற நான்கிணை அமோனியம் சேர்மத்தைக் (quaternary ammonium compound) கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5NH_2 + CH_3I \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} C_6H_5NH{\cdot}CH_3 + HI$$

அனிலீன்; (மின் அழுத்தத்தில்); மானோ மெத்தில் அனிலீன்

$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + HI$$

டை மெத்தில் அனிலீன்

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \longrightarrow [C_6H_5N(CH_3)_3]^{\oplus} I^{\ominus}$$

ஃபினைல் டிரைமெத்தில் அமோனியம் அயோடைடு

(vi) *கார்பைலமீன் வினை*

அலிஃபாட்டிக் ஓரிணை அமீன்களும், அரோமேட்டிக் ஓரிணை அமீன்களும் குளோரோஃபார்ம் உடனும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடனும் சேர்த்து வெப்பப்படுத்தினால் துற்நாற்றமுடைய ஃபினைல் ஐசோ சயனைடுவை விளைவிக்கிறது.

$$CHCl_3 + 3KOH + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NC + 3KCl + 3H_2O$$

குளோரோ ஃபார்ம் — அனிலீன் — ஃபினைல் ஐசோ சயனைடு


(v) ஷிஃப் காரம் வினைதல்

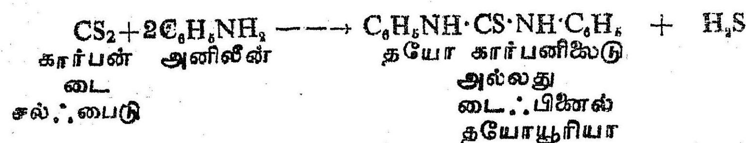
பென்சால்டிஹைடுடன் அனிலீனை சேர்த்து நீர்த்தொட்டியின் மேல் வைத்து சூடுபடுத்தினால் பென்சைலிடீன் அனிலீன் என்ற ஷிஃப்காரம் (Schiff's base) கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5CHO + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_7H_5CH{=}N\,C_6H_5 + H_2O$$

பென்சால்டிஹைடு — பென்சைலிடீன் அனிலீன் (Benzylidene aniline)

(vi) தயோ கார்பனிலைடு வினைதல்

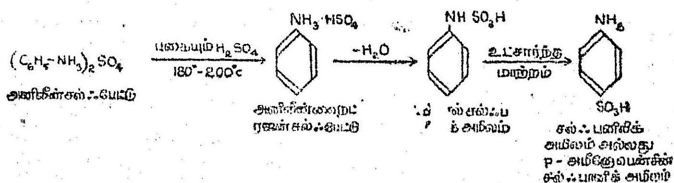
தயோ கார்பனிலைடு என்பது தயோயூரியா ($H_2N{\cdot}CS{\cdot}NH_2$) வின் வழிப்பொருள் ஆகும். அனிலீனை கார்பன் டை சல்ஃபைடுடன் சேர்த்து, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு தூளின் முன்னிலையில், கொதிக்க வைத்தால் தயோ கார்பனிலைடு என்ற நிறமற்ற தகடு போன்ற திண்மம் விளைகிறது. இதன் உருகுநிலை 154°C. ரப்பர் வல்க்கனைசேஷனில் இது முடுக்கியாக பயன்படுகிறது.


$$CS_2 + 2C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH{\cdot}CS{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5 + H_2S$$

கார்பன் டை சல்ஃபைடு — அனிலீன் — தயோ கார்பனிலைடு அல்லது டைஃபினைல் தயோயூரியா

(vii) சல்ஃபானிலிக் அமிலம் (Sulphanilic acid)

அனிலீன் சல்ஃபேட்டுவை புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து 180-200°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் மூலக்கூற்றின் உட்சார்ந்த வினைக்குட்பட்டு சல்ஃபானிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



சல்ஃபனில மைடு (Sulphanilamidu), $H_2N-C_6H_4-SO_2NH_2$, என்பது P- அமினோ பென்சீன் சல்ஃபனமைடுவை குறிக்கும். இதுவும் இதன்வழிப் பொருளும் சல்ஃபா மருந்து (sulpha drug) என்ற, பொதுப் பெயரால் நிமோனியா, கனோரியா (Gonorrhoea) போன்ற சீக்குகளுக்கு மருந்தாக பயன் படுகிறது.

(viii) *உலோகபதிலீட்டு சேர்மங்கள்*

சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் சேர்த்து சூடு படுத்தினால் அமினோ தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்டு உலோக, பதிலீட்டு அனிலீன் கிடைக்கிறது.

உதாரணம் : C_6H_5NHK, $C_6H_5NNa_2$.

(ix) *அனிலீனின் ஆக்சிஜனேற்றம்*

அனிலீனின் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கீழ்க்கண்ட பொருள்கள் ஆக்சிஜனேற்றம் கரணிக்கு தகுந்தவாறும் சூழ் நிலைக்கு தகுந்தவாறும் விளைகின்றன :

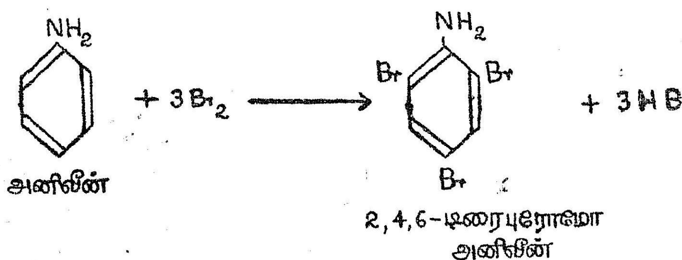
ஆக்சிஜனேற்றம் கரணி	விளைபொருள்
காரக்கரைசலில் பர்மாங்கனேட்டு	ஆசோபென்சீன் $C_6H_5-N=N{\cdot}C_6N_5$
நடுநிலை பொட்டாசிபர்மாங்கனெட்டு கரைசல்	ஆசோபென்சீனும் நைட்ரோ பென்சீனும்
அமில பொட்டாசியம்பர்மாங்கனெட்டு கரைசல்	அனிலீன் கறுப்பு (Auiline black)
குரோமிக் அமிலம்	P- பென்சோகுயினோன் $C_6H_4O_2$
ஹைபோகுளோரஸ் அமிலம்	P-அமினோ பீனால்
அடர்நைட்ரிக் அமிலம்	அனிலீனின் சிதைவு
காரோஸ் அமிலம் (Caro's acid)	நைட்ரோசோபென்சீன் C_6H_5NO

(x) *ஹாலஜனுடன் வினை*

பென்சீனை விட அனிலீன் மிகவும் கிளர்வு கொண்டு வினை புரிகிறது. குளோரினேற்றம் செய்ய அனிலீன் சேர்மத்தை குளோரோஃபார்மில் கரைத்துக் கொண்டு பிறகு குளோரினுடம் சேர்க்கையில் ஈடுபடுத்த வேண்டும். மாசுவாக நீர் இருந்

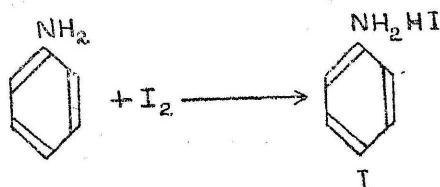
தால் ஆக்சிஜனேற்ற மடைகிறது. நீரற்ற நிலையில் டிரை குளோரோ அனிலீன் கிடைக்கிறது.

புரோமின் நீருடன் வினைபுரிந்து முழுவதுமாக 2, 4, 6- புரோமோ அனிலீனாக மாற்றப்படுகிறது. இவ்வினை அனிலீனின் அளவை நிர்ணயிக்க அளவறி பகுப்பு முறையில் பயன் படுகிறது.



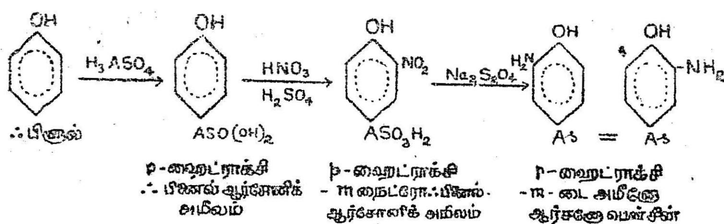
மாஞேகுளோரோ, புரோமோ, சேர்மங்களுக்கு (xiv)யை பார்க்க.

அனிலீன் அயோடினுடன் வினைபுரிந்து மாஞே அயோடோ அனிலினைத் தருகிறது. இவ்வினையில் HIயை நீக்க ஆக்சிஜனேற்றம் கரணி (ஹைட்ரோ கார்பன் — KI_2வினைபோல) தேவையில்லை. (அயோடோபென்சீன் தயாரிப்பை பார்க்க)



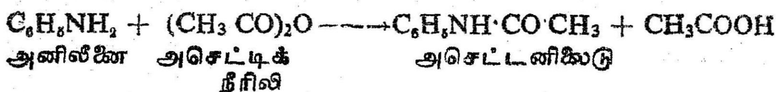
(xi) *சால்வார்சான், 606*

சால்வார்சானி (Salvarsan)ன் வேதிப்பெயர் *p*- டைஹைட்ராக்சி—*m*- டைஅமீஞே- ஆர்சஞே பென்சீன் டைஹைட்ரோ குளோரைடு. ∴பீனல் முதலில் ஆர்சனிக் அமிலத்துடன் சூடு படுத்தப்பட்டு பிறகு நைட்ரோ ஏற்றம் செய்யப் படுகிறது. நைட்ரோசேர்மத்தைசோடியம், ஹைப்போ சல்∴பைட் ($Na_2S_2O_4$)டினுல் ஒடுக்கினுல் இருமூலக்கூறுகள் கீழ்க் கண்டவாறு சேர்ந்து *p*- டைஹைட்ராக்சி m—டை குளோரைடுவே சால்வார் சான் ஆகும்.



(xii) அசெட்டனிலைடு $C_6H_5 \cdot NH.OC\,CH_3$

அசெட்டனிலைடுவின் மற்றபெயர்கள். ஃபினைல் அசெட்டமைடு, சுரம் குறைப்பி (antifebrin) முதலியன. அனிலீனை கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலமும் அசெட்டிக்நீரிலி (அல்லது அசெட்டைல் குளோரைடு)யும் கலந்து கலவையால் அசெட்டைலேற்றம் செய்தால் அசெட்டனிலைடு கிடைக்கிறது. அசெட்டனிலைடுவை வென்னீரிலிருந்தாவது, நீரிய ஆல்கஹாலிலிருந்தாவது படிகமாக்கி தூய்மையாக்கலாம். இது வெள்ளை படிகம். தகடு போன்றது. தலைவலியை குறைக்கும். ஹிருதயத்தை பாதிக்கும். நீராற்பகுத்தால் (அமிலம் அல்லது காரத்தால்) அனிலீனும், அசெட்டிக் அமிலமும் திருப்பிப் பெறப்படுகின்றன. இதன் உருகுநிலை 114°C.



$$C_6H_5NH_2 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow C_6H_5NH \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

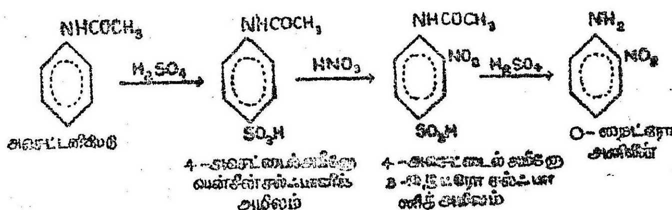
அனிலீன் அசெட்டிக் நீரிலி அசெட்டனிலைடு

(xiii) நைட்ரனிலீன் (Nitraniline)

நைட்ரனிலீன்கள் ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிறமுள்ள படிகதின்மங்கள். O-நைட்ரனிலீனின் உருகுநிலை 71°C, *m*-நைட்ரனிலீன் உருகுநிலை 114°C, p-நைட்ரனிலீன்னின் உருகுநிலை 147°C. மூன்றினுள் *m*-சேர்மம் அதிகக் காரத்தன்மையுடையது. O-சேர்மம் மிகக் குறைந்த காரத்தன்மையுடையது. ஆனால் பொதுவாக அனிலீனைவிட குறைந்த காரத்தன்மையுடையவை. ஏனெனில் நைட்ரோ தொகுதியின் எலெக்ட்ரானை ஈர்க்கும் தன்மை அனிலீனின் காரத்தன்மையை குறைக்கிறது. நீரில் மிகக் குறைவாக கரைபவை. ஆல்கஹாலில் சுலபமாக கரைகின்றன. ஒடுக்கினால் ஃபினைலின்டையமின் கிடைக்கிறது. O—, *p*- நைட்ரனிலீன்களை காரக்கரைசலுடன் சேர்ந்து கொதிக்கவைத்தால் முறையே O-, *p*-நைட்ரோஃபீனால்கள் கிடைக்கின்றன.

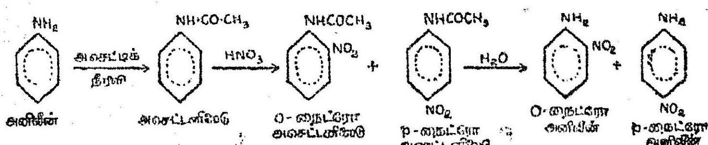
(அ) O-நைட்ரோ அனிலீன் :—

அசெட்டனிலைடுவை அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் சல்ஃபானிக் அமிலத் தொகுதி அமினோதொகுதிக்கு *p*- இடத்தை சென்று அடைகிறது. இதை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்து பிறகு சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் O- நைட்ரோ அனிலின் கிடைக்கிறது.



(ஆ) *p*- நைட்ரோ அனிலின் :—

அசெட்டனிலைடுவை, குறைவெப்ப நிலையில், புகையும் நைட்ரிக் அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் அதிக அளவில் *p*- நைட்ரோ அசெட்டலைடுவும் குறைந்த அளவில் O- நைட்ரோ அசெட்டனிலைடுவும் கிடைக்கிறது. O- சேர்மம் பனிக் கட்டி நீரில் கரையும் ஆனால் *p*- சேர்மம் கரையாது. இதைப் பயன்படுத்தி பிரித்து பிறகு அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் தனித்தனியே நீராற் பகுதிப்புக்குட் படுத்த வேண்டும். கிடைத்த வினை பொருளை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அந்தந்த நைட்ரோ அனிலீனைப் பெறலாம்.

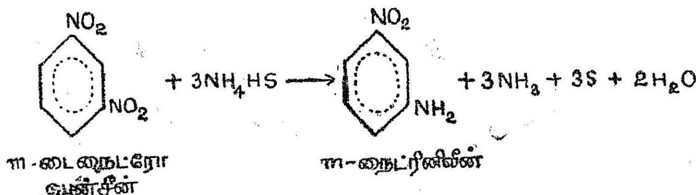


p- நைட்ரோ குளோரோபென்சீனை நீரிய அமோனியாவுடன் அழுத்தத்தில் 170°Cல் சூடு படுத்தினால் *p*- நைட்ரோ அனிலீன் கிடைக்கிறது.

(இ) *m*- நைட்ரோ அனிலீன் :—

m- டைநைட்ரோ பென்சீனை அம்மோனியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலால் பகுதி ஒடுக்கத்திற்கு

உட்படுத்தினுல் *m*- நைட்ரோ அனிலீன் கிடைக்கிறது. இம் முறையில் விளைச்சல் 80% அமோனியம் ஹைட்ரோ சல்ஃபை டுவுக்கு பதிலாக சோடியம் டைசல்ஃபைடுவை (Na_2S_2) பயன் படுத்தலாம். சல்ஃபரை சோடியம் சல்ஃபைடு கரைசலுடன் சேர்த்து Na_2S_2 பெறப் படுகிறது.



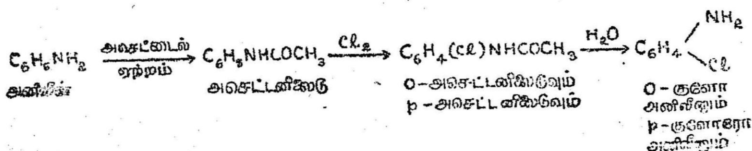
அனிலீனை அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு நைட்ரிக் அமிலத்தால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் *m*- நைட் ரோஅனிலீன் கிடைக்கிறது. மிகச்சிறிய அளவே O-, *p*- நைட் ரோஅனிலீன் கிடைக்கிறது.

(xiv) *மானோ குளோரோ புரோமோ அனிலீன்கள் :—*

(x)ன்கீழ் டிரைகுளோரோ அனிலீன், டிரை புரோமோ அனி லீன் இரண்டையும் பெறுவது எப்படி என்பதை கண்டோம்.

(அ) O-p-*குளோரோ அனிலீன்*

அனிலீனிலுள்ள அமீனோ தொகுதியை அசெட்டைல் ஏற் றத்தால் பாதுகாத்துப் பிறகு குளோரின் அல்லது புரோமி னேற்றம் செய்தால் O-வழிப்பொருளும் p-வழிப்பொருளும் கிடைக்கின்றன, அதிகமாக கிடைப்பது p-சேர்மமாகும். இவை களை பின்னப் படிகமாக்கல் முறையால் பிரித்தெடுத்து தனித் தனியாக அமிலத்தாலாவது காரத்தாலாவது நீராற் பகுத்தால் குளோரோ அனிலீன் விளையும்.



(ஆ) m-*குளோரோ அனிலீன்*

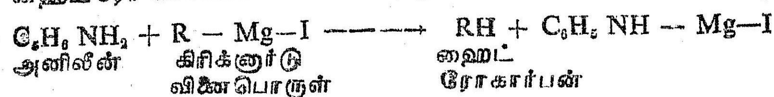
m-குளோரோ நைட்ரோ பென்சீனை அமிலக் கரைசலில் ஒடுக்கினுல் m-குளோரோ அனிலீன் கிடைக்கிறது. அனிலீனை அதிக அளவு அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரைத்து குளோரி

னேற்றம் அல்லது புரோமினேற்றம் செய்தால் முறையே m-குளோரோ அல்லது புரோமோ அனிலீன் கிடைக்கிறது.

O-குளோரோ அனிலீனின் கொதிநிலை 207°C அது ஒரு நீர்மம். m-குளோரோ அனிலீனும் ஒரு நீர்மமே. அதன் கொதிநிலை 236°C. p-குளோரோ அனிலீன் ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 71°C.

(xv) கிரிக்கனார்டு வினைபொருளுடன்

கிரிக்னார்டு வினைபொருள் அனிலீனுடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரோ கார்பனை விளைவிக்கிறது.



$$C_6H_5NH_2 + R - Mg-I \longrightarrow RH + C_6H_5NH - Mg-I$$

பண்பறி சோதனை

(i) அனிலீனை குளோரோஃபார்முடனும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடனும் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் ஃபினைல் ஐசோசயனைடுவின் துர்நாற்றம் வெளிவருகிறது. இது எல்லா ஓரிணை அமீன்களாலும் கொடுக்கும் சோதனையாகும்.

(ii) தனி அனிலீனின் இரண்டு துளிகள் 10.C. C நீருடனும் சிறுது சலவைத்தூளுடனும் (bleaching powder) சேர்த்து குலுக்கினால் ஊதா நிறம் உண்டாகும். இது பழுப்பு நிறமாக மாறி மறைந்துவிடும். இது அனிலீனின் தனி சோதனை

(iii) சணல், மரம், போன்ற "லிக்னோ செல்லுலோசு" பொருள்கள் அனிலீன் உப்புக்களுடன் மஞ்சள் நிறத்தை கொடுக்கின்றன.

(iv) அனிலீனை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக்கொண்டு சிலதுளிகள் டைகுரோமேட்டு கரைசலைச் சேர்த்தால் சிவப்பு நிறம் தோன்றி நீலமாக மாறுகிறது.

(v) அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவை அதிக அளவு ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக்கொண்டு பிறகு நன்கு குளிரவைத்து சிறிதளவு சோடியம் நைட்ரேட்டு கரைசலை சேர்த்து பிறகு அத்துடன் β-நாப்தாலை காரக்கரைசலில் (NaOH கரைசல்) கரைத்துக் கொண்டு சேர்த்தால் சிவப்புசாயம் உண்டாகிறது. இது ஓரிணை அரோமேட்டிக் அமீன்களின் பொதுவினையாகும்.

பயன்கள் :

அனிலீன்சாயம், செயற்கை இண்டிகோ ரோசனிலீன் நீலம் அட்டாக்சில் (atoxyl), சல்ஃபர்மருந்து, ரப்பர் வல்கனைசேஷன் முதலியவை செய்ய அனிலீன் பயன்படுகிறது. ஆர்சனிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்புவான அட்டாக்சில் தூங்கும் வியாதிக்கு (sleeping sickness) மருந்தாக பயன்படுத்தப்படுகிறது. $H_2N—C_6H_4—AsO_3H_2$ என்பது ஆர்சனிலிக் அமிலத்தின் வாய்பாடாகும்.

30·2. (b) *டொலுடீன்* $C_6H_4(NH_2)CH_3$

இது அனிலீனின் படிவரிசையாகும். டொலுடீனின் மாற்றுப் பெயர் அமீனோ டொலுவீனாகும்.

தயாரிப்பு

நைட்ரோ டொலுவீனை (O—, *m*—அல்லது *p*.) டின் (அல்லது இரும்பு) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் முறையே O-, *m*-. *p*- அமீனோ டொலுவீன்கள் கிடைக்கின்றன.

அனிலீனைத் தயாரிக்கும் முறையே இதற்கும் பின்பற்றப் படுகிறது.

பண்புகள்

O,-*m*. டொலுடீன்கள் நீர்மங்கள் இரண்டுக்கும் கொதிநிலை 199°C. *p*-டொலுடீன் ஒரு வெள்ளை நிற படிகதிண்மம், கொதிநிலை 200°C, உருகுநிலை 43°C, அசெட்டைல் வழிபொருளால் அவை குறிக்கப்படுகின்றன. O-, *m*,-p- அசெட்டோ-டொலுடீனின் உருகுநிலை முறையே 110°C, 65°C, 153°C ஆகும். இவைகளை சுலபமாக பின்னப்படிக முறையால் பிரிக்கலாம்.

வினைகள்

அனிலீனைப் போல் டை ஆசோ உப்புக்களை கொடுக்கிறது, அமிலத்துடன் உப்பைத்தருகிறது. அசெட்டைல் வழிப்பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. தயோ கார்பனிலைடுவைத் தருகிறது, ஐசோசயனைடு சோதனையைத் தருகிறது. டிரைஃபினைல் மீத்தேன் சாயங்கள் செய்ய பெரிதும் உதவுகிறது.

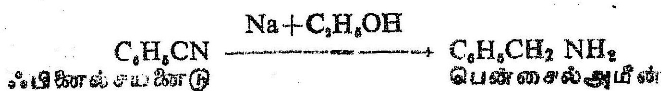
30:2. (c) பென்சைல் *அமீன்*, $C_6H_5CH_2NH_2$

இது டொலுடீனிடைய ஐசோமர். இதில் அமீனோ தொகுதி பக்கத் தொடரிலுள்ளது ஆகையால் இது அலிஃபாட்டிக்

அமீனை ஒத்த பண்புடையது, அலிஃபாட்டிக் அமீனை தயாரிக்கும்முறைகளிலேயே தயாரிக்கப்படுகிறது. இதை α-அமீனோ டொலுவீன் என்றும் கூறலாம்.

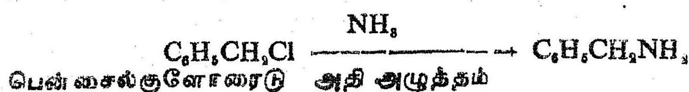
தயாரிப்பு

ஃபினைல்சயனைடுவை சோடியம்-ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கினால் பென்சைல் அமீன் கிடைக்கிறது. பென்சைல் குளோரைடுவை அமோனியாவுடன் அதி அழுத்தத்தில் வினை புரியச்செய்தும் பென்சைல் அமீனைப் பெறலாம். ஃபினைல் அசெட்டமைடுவை ஹாப்மன் வினைக்குட்படுத்தி பென்சைல் அமீனைப்பெறலாம்,



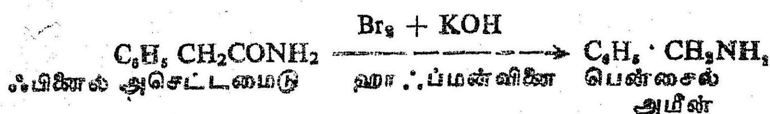
$$C_6H_5CN \xrightarrow{Na + C_2H_5OH} C_6H_5CH_2NH_2$$

ஃபினைல்சயனைடு → பென்சைல்அமீன்



$$C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow{NH_3} C_6H_5CH_2NH_2$$

பென்சைல்குளோரைடு அதி அழுத்தம்

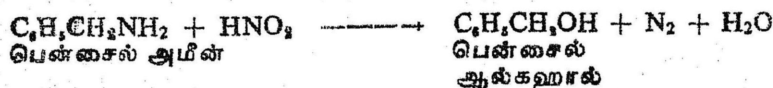


$$C_6H_5CH_2CONH_2 \xrightarrow{Br_2 + KOH} C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$$

ஃபினைல் அசெட்டமைடு ஹாஃப்மன்வினை பென்சைல் அமீன்

பண்புகள்

ஃபென்சைல் அமீன் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 185°C. நீரில் கரையும். லிட்மஸ் தாளில் காரத்தன்மையை காட்டும். அனிலீனில் லிட்மஸ்தாள் காரத்தன்மையை காட்டாது. அமிலத்துடன் உப்பை கொடுக்கும். பென்சைல் அமீன் ஒரு ஓரிணை அமீனாகும். ஐசோசயனைடு சோதனையை கொடுக்கிறது. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் பென்சைல் ஆல்கஹாலையும் நைட்ரஜனையும் கொடுக்கிறது. இது அலிஃபாட்டிக் ஓரிணை அமீனின் வினையாகும்.



$$C_6H_5CH_2NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + N_2 + H_2O$$

பென்சைல் அமீன் → பென்சைல் ஆல்கஹால்

30-2 (d) ஃபினிலீன் டைஅமீன்கள்

இவை டை அமீனோ பென்சீன்களாகும் இவை ஓரிணை அமீன்கள் பென்சீன் வளையத்தின் இரு அமீனோ தொகுதிகளை

யுடையவை இவை வெள்ளை படிக சேர்மங்கள் வெளிச்சத்திலும் காற்றிலும் கறுப்பாகமாறுகின்றன. அவைகளின் உப்புக்கள் நிலையானவை. சுடு நீரில் கரைபவை. வீரியமற்ற காரங்கள் O-, *m*-, *p*-, சேர்மங்களின் உருகுநிலை முறையே 102°C: 63°C, 140°C ஆகும். இவை பொதுவாக டை நைட்ரோ பென்சீன் சேர்மங்களை ஒடுக்கியும், நைட்ரோ அமீன்களை ஒடுக்கியும், C-நைட்ரோசோ அமீன்களை ஒடுக்கியும், அமீனோ ஆசோ பென்சீனை ஒடுக்கியும் பெறப்படுகின்றன. அமீனோ பென்சீனை ஒடுக்க சோடியம் டை தயோனேட்டு ($Na_2S_2O_4$) பயன்படுகிறது.

(i) O—ஃபினைலீன் டையமீன்

இதை 1,2-டை அமீனோ பென்சீன் என்றும் கூறலாம். O-நைட்ரோ அனிலீனை சின்க்தூள் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு வின் நீரிய எத்தனால் கரைசல், கலவையால் ஒடுக்கிப்பெறலாம். இரும்பு—நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையை

$$C_6H_4(NH_2)(NO_2) + 3Zn + H_2O \xrightarrow{NaOH} C_6H_4(NH_2)_2 + 3ZnO$$

O-நைட்ரோஅனிலீன் O—ஃபினைலீன்டையமீன்

ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தி தொழில்முறையில் O-நைட்ரோ அனிலீனிலிருந்து O-ஃபினைலீன் டையமீன் தயாரிக்கப்படுகிறது. அமீனோ தொகுதிகள் அடுத்தடுத்திருப்பதால் கீழ்க்கண்ட வினைகளை கொடுக்கிறது. பல்வகை கண்ணி வளைய சேர்மங்களை தயாரிக்க உதவுகிறது.

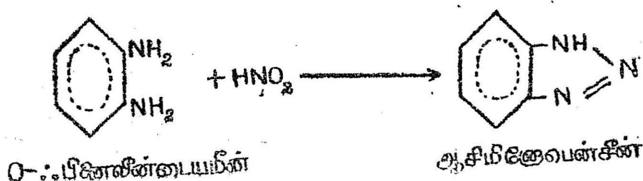
வினைகள்

(அ) அசெட்டிக் அமிலத்தையும் O-ஃபினைலீன் டையமீனையும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் O-ஃபினைலீன் அசெட்டமைடின் (O-phenylene acetamidine) கிடைக்கப்பெறுகிறது.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C\cdot CH_3$$

O-ஃபினைலின்டையமீன் O-ஃபினைலீன்அசெட்டமைடீன்

(ஆ) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் ஆசிமிஞே சேர்மம் கிடைக்கிறது.

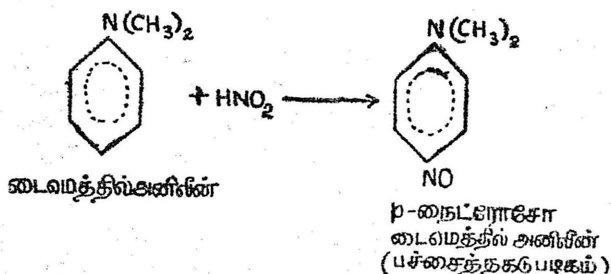


30 — 4. மூவிணை அமீன்கள் (Tertiary amines)

முக்கிய மூவிணை அமீன்கள் (a) டைமெத்தில் அனிலீன் டிரைஃபீனைல் அமீன்

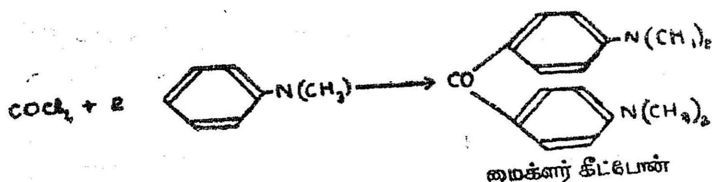
30 — 4. (a) டைமெத்தில் அனிலீன் $C_6H_5N(CH_3)_2$

மெத்தில் அமீன் தயாரிக்கும் முறைகளில் 3(a)யைப்பார்க்க. அதிக அளவு மெத்தில் அயோடைடுவை அல்லது ஆல்கஹாலை பயன்படுத்தினுல் டைமெத்தில் அனிலீன் விளையும். இது ஒரு நிறமற்ற எண்ணெய் கொதிநிலை 192°C. இரு மெத்தில் தொகுதிகளிருப்பதால் காரத்தன்மை அதிகமாகவுடையது. அமிலத்துடன் உப்பைக்கொடுக்கிறது. அமீஞே தொகுதியில் நைட்ரஜனுடன் ஹைட்ரஜன் அணு இல்லாததால் அசெட்டைல் வழிப்பொருளைக் கொடுக்காது (i) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் பச்சை நிற நைட்ரோசோ வழிப்பொருளை கொடுக்கிறது.

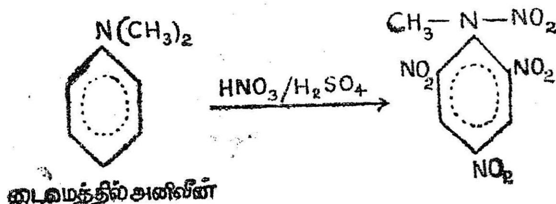


(ii) மைக்ளர் கீட்டோன் (Michler's Ketone)

கார்போனைல் குளோரைடுவுடன் இருமூலக்கூறுகள் டைமெத்தில் அனிலீன் சேர்ந்து மைக்ளர் கீட்டோனைத் தருகிறது.

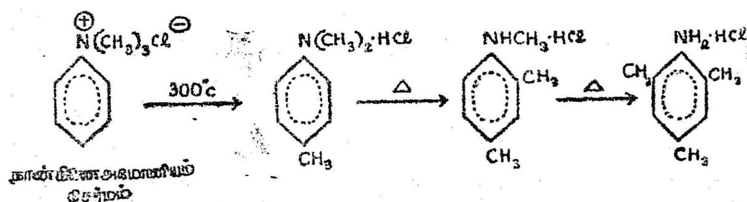


(iii) டைமெத்தில் அனிலீனை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு நைட்ரிக் அமிலத்தால் 40 — 55°C நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் டெட்ரா நைட்ரோ வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது. ஒரு மெத்தில் தொகுதிக்குபதில் நைட்ரோ தொகுதி இடம் பெறுகிறது.



(iv) *ஹார்ப்மன்— மார்ட்டியஸ் அமைப்பு மாற்றம்* (Hofmann — Martius rearrangement)

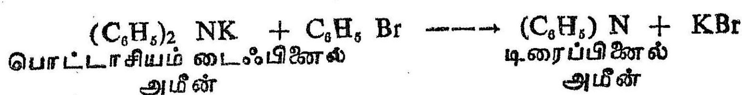
மானோ அல்க்கைல் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு, டைஅல்க்கைல் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு, டிரை அல்க்கைல் அனிலீன் குளோரைடு முதலிய சேர்மங்களை சூடு படுத்தினுல் அல்க்கைல் தொகுதி இடம்மாறி *p*— இடத்தை அடையும். *p*— இடம் முன்னதாகவே நிரம்பியிருந்தால் O — இடத்தை அடையும். இந்த அமைப்பு மாற்றமே ஹாஃப்மன் - மார்ட்டியஸ் அமைப்பு மாற்றமாகும். அல்க்கைல்கார் போனியம் அயனி வழியாக வினை நடைபெறுவதாக கொள்ளப் படுகிறது.



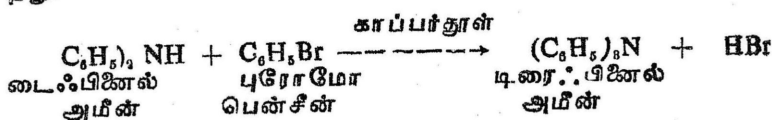
30...4 (b) டிரைஃபினைல் அமீன், $(C_6H_5)_3N$

அமீன் அரோமேட்டிக் தொகுதிகளை பூராவும் கொண்ட மூவிணை அமீன் ஆகும். டிரை∴பினைல் நிறமற்றது. படிக திண்மம். உருகுநிலை 127°C அமிலத்துடன் உப்புக்களை கொடுப்பதில்லை. அல்கைல் அயோடைடுவுடன் நான்கிணை சேர்மங்களையும் கொடுப்பதில்லை. கீழ்க்கண்ட முறைகளால் தயாரிக்கலாம் :

(i) பொட்டாசியம் டைஃபினைல் அமீனையாவது, டைபொட்டாசியம் அனிலைடு $(C_6H_5NK_2)$ வையாவது புரோமோ பென்சீனுடன் சூடுபடுத்தினுல் டிரை∴பினைல் அமீன் விளைகிறது.



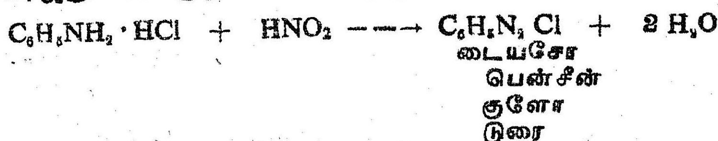
(ii) டை∴பினைல் அமீனை புரோமோ பென்சீனுடன் காப்பர் தூள் முன்னிலையில் (உல்மன் வினை) சூடுபடுத்தினுல் டிரை∴பினைல் அமீன் கிடைக்கிறது. அனிலீனுடன் புரோமோ பென்சீனைக் காப்பர்தூள் முன்னிலையில் சூடுசெய்தால் முதலில் டைஃபினைல் அமீனும், பின்னர் டிரை∴பினைல் அமீனும் கிடைக்கிறது.

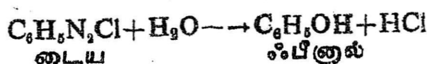


30–5. ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை அமீன்களிடையே வேறுபாடு

30-5. (a) ஓரிணை அமீன்கள்

(i) ஓரிணை அரோமேட்டிக் அமீன்களை உப்புகளாக மாற்றி நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் குறைவெப்பநிலையில் வினைபுரியச் செயதால் முதலில் டையசோ சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதை β-நா∴ப்தாலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரைக்கப்பட்டுக் கிடைத்த கரைசலுடன் சேர்த்தால் சிவப்பு நிற சாயம் கிடைக்கிறது. டையசோ சேர்மத்தை சூடுபடுத்தினுல் நைட்ரஜனும் ∴பினுலும் கிடைக்கிறது.





$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

டையசோ பென்சீன் குளோரைடு — ஃபீனால்

(ii) ஓரிணை அமீன்கள் குளோரோஃபார்ம், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் கார்பைல் அமீன் சோதனையை கொடுக்கிறது.

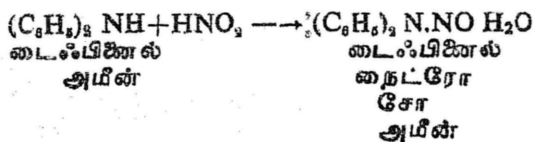
(iii) கார்பன்டை சல்ஃபைடுவுடன் சுருக்க வினைபொருள்களை (condensation products) கொடுக்கிறது.

(iv) அசெட்டைல் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது.

(v) மெத்தில் அயோடைடுவுடன் ஈரிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது.

30-5. (b). *ஈரிணை அமீன்கள்*

(i) நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் மஞ்சள் நிற எண்ணையான நைட்ரோசோ அமீனைத் தருகிறது.



$$(C_6H_5)_2\,NH + HNO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2\,N.NO\ H_2O$$

டைஃபினைல் அமீன் — டைஃபினைல் நைட்ரோசோ அமீன்

லிபர்மான் (Liebermann) *வினை*

துளி நைட்ரோசோ அமீனை ஃபீனாலின் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலக்கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் நீல நிறம் உண்டாகிறது. நீரால் விளாவினால் சிவப்பாக மாறுகிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலை அத்துடன் சேர்த்தால் மறுபடியும் நீல நிறமாகிவிடும்.

(ii) கார்பைல் அமீன் வினையை கொடுப்பதில்லை.

(iii) கார்பன்டை சல்ஃபைடுவுடன் சுருக்க வினைகளை கொடுப்பதில்லை.

(iv) அசெட்டைல் வழிப்பொருளை கொடுக்கிறது.

(v) மெத்தில் அயோடைடுவுடன் மூவிணை அமீனைக் கொடுக்கிறது.

30-5. (c) *மூவிணை அமீன்கள்*

(i) அலிஃபாட்டிக் மூவிணை அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரிவதில்லை. ஆனால் டைமெத்தில் அனிலீன் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து P-நைட்ரோசோடைமெத்தில் அனிலீனை விளைவிக்கிறது. (4 (a) யை பார்க்க)

(ii) கார்பைல் அமீன் வினையை கொடுப்பதில்லை.

(iii) கார்பன்டை சல்ஃபைடுவுடன் சுருக்க வினையில்லை.

(iv) அசெட்டைல் வழிப் பொருளை கொடுப்பதில்லை.

(v) மூவிணை அமீனில் அல்க்கைல் தொகுதி முன்னமே நைட்ரஜனுடனிருந்தால் மெத்தில் அயோடைடுவுடன் நான்கிணை அமோனியம் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. மூன்று தொகுதிகளும் அரோமேட்டிக் தொகுதிகளாகவிருந்தால் நான்கிணை சேர்மம் விளையாது.

வினாக்கள்

1. அனிலீனை தயாரிப்பது எப்படி? அனிலீன் வினையையும் மெத்தில் அனிலீன் வினையையும் ஒப்பிடுக.

2. அனிலீனில் துவங்கி (a) டைஃபினைல் அமீன் (b) சல்ஃபனிலிக் அமிலம். (c) p-நைட்ரனிலீன் முதலியவைகளை தயாரிப்பது எப்படி?

3. அரைல் அமீனுக்கும் அல்க்கைன் அமீனுக்குமுள்ள வேறுபாடு யாவை? ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை அரோமேட்டிக் அமீன்களிடையுள்ள வேறுபாடுகளைக் கூறு.

4. குறிப்பு எழுதுக.

   (a) உல்மன் வினை

   (b) மைக்ளர் கீட்டோன்

   (c) ஹாப்ஃமன்—மார்ட்டியஸ் அமைப்பு மாற்றம்

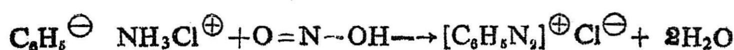
   (d) பென்சைல் அமீன்

   (e) ஃபினைலீன் டையமீன்

31. டையசோ சேர்மங்கள்
(Diazo Compounds)

31-1. *டையசோ ஆக்குதல்* (Diazotization)

ஓரிணை அலிஃபாட்டிக் அமீன்கள் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஆல்கஹாலையும் நைட்ரஜனையும் விளைவிக்கின்றன. அரோமேட்டிக் ஓரிணை அமீன்களை குளிர்ந்த நிலையில் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் நைட்ரஜன் வெளிவராமல் சேர்மத்திலேயே பிணைப்பில் ஈடுபட்டிருக்கிறதென்பதை 1860 ஆம் ஆண்டில் கிரியஸ் (Griess) என்பவர் முதன்முதலில் கண்டுபிடித்தார். இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்கள் ஈடுபட்டால் இவ்வினையை டையசோ ஆக்குதல் ('அசோட்' என்றால் நைட்ரஜன் என்று பிரெஞ்சு மொழியில் பொருள்) என்றனர், இவ்வினைக்கு அமீனோ தொகுதி $—NH_2$ வளையத்துடன் இணைந்திருக்கவேண்டும்.



$$C_6H_5^{\ominus}\ NH_3Cl^{\oplus} + O=N-OH \longrightarrow [C_6H_5N_2]^{\oplus}Cl^{\ominus} + 2H_2O$$

அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு — நைட்ரஸ் அமிலம் — பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு

31-1. (a). *பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடு தயாரித்தல்*

ஒரு மூலக்கூறு எடை அரோமேட்டிக் ஓரிணை அமீனுக்கு 2½ பங்கு HCl அல்லது அதன் சமான எடை H_2SO_4 அமிலமும், ஒரு மூலக்கூறு எடை $NaNO_2$ வை கரைத்த நீரிய கரைசலும் தேவை.

15 க. செ. மீ. அனிலீனை, 40 க. செ. மீ. அடர் HCl—40 க. செ. மீ. நீர் கலந்த கலவையில் கரைத்துக் கொள்ள

வேண்டும். சுமார் 5°Cக்கு குளிரவைக்க வேண்டும். கலக்கிக் கொண்ட 12·5 கிராம் $NaNO_2$வை 30 க. செ. மீ. நீரில் கரைத்த கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர்க்க வேண்டும். 10°Cக்கு மேல் எக்காரணத்தாலும் வெப்பநிலை ஏறக் கூடாது. ஏறினால் டையசோ உப்பு ∴பீனலாக மாறிவிடும். ஸ்டார்ச்சு-அயோடைடு தாள் நீலமாக மாறும்பொழுது சோடியம் நைட்ரைட்டு கரைசலின் சேர்க்கையை நிறுத்த வேண்டும். கரைசல் மஞ்சளாகவிருக்கிறது. நீரிய கரைசலையே எல்லா வினைக்கும், வெப்பநிலையை 50 – 10°C நெடுக்கத்தில் வைத்துக் கொண்டு, பயன்படுத்துகிறார்கள்.

31–1. (b) டையசோ உப்புவின் பண்புகள்

டையசோனியம் உப்புகள் நிறமற்ற படிகங்கள். நீரில் சுலபமாக கரையும். அவை உலர்ந்த நிலையில் வெடிக்கும் தன்மையை உடையனவைகளாதலால் கரைசல் நிலையிலேயே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

படிக நிலையில் டைய சோனியம் உப்பு தேவைப்பட்டால் அமீனை ஹைட்ரஜன் குளோரைடு எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரைத்துக் கொள்ள வேண்டும். நன்குக பனிக்கட்டியால் குளிர வைத்து அமைல் நைட்ரைட்டுவினால் டையசோ ஆக்க வேண்டும். டையசோ ஆக்குதல் முடிவடைந்த பிறகு அதனுடைய கன அளவு ஈதரை கலந்து உறைக்கலவையில் (பனிக்கட்டியும் உப்புவும் கலந்து) வைத்தால் டையசோனியம் குளோரைடு உப்பு பிரிகிறது. இதை நீரில் கரைத்தால் நடுநிலை கரைசலை கொடுக்கிறது. கரைசல் மின்கடத்தும் திறன் அதிக அளவில் பெற்றிருப்பதால் முழுவதும் அயனியாக விருக்கிறதென தெரிகிறது.

பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு ஈரமுள்ள சில்வர் ஆக்சைடுவுடன் வினை புரிந்து பென்சீன் டையசோனியம் ஹைட்ராக்சைடு என்ற வீரிய காரத்தைத் தருகிறது. இது தனியாக கரைசலிலிருந்து பிரிக்கப்படவில்லை. ஏனெனில் அது நிலையற்றது.

டையசோனியம் உப்புவானது $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$; $C_6H_5N_2Cl \cdot C_2uCl_2$ போன்ற இரட்டை உப்புகளை கொடுக்கிறது. $C_6H_5N_2Cl \cdot Br_2$ போன்ற ஹாலைடுகளையும் கொடுக்கிறது.

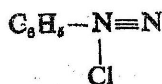
31-1. (c) *டையசோனியம் உப்புவின் உள்ளமைப்பு வாய்பாடு*

பழைய வாய்பாடுகள் கெகுலி வாய்பாடும், பிளாம்ஸ்ட் ரான்ட் வாய்பாடும் ஆகும்.

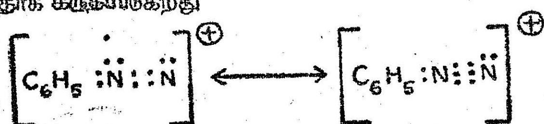
(i) கெகுலி வாய்பாடு (Kekule 1866) :—$C_6H_5N=N\cdot-Cl$ (பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு)

(ii) பிளாம்ஸ்ட்ரான்ட் (Blomstrand 1859) வாய்பாடு :—

$$C_6H_5-\underset{\underset{Cl}{|}}{N}\equiv N$$

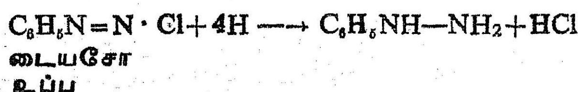
(iii) *தற்கால வாய்பாடு* :— 

பென்சீன்டையசோனியம் அயனி உடன் இசைவில் கீழ்க்கண்டவாறு இருப்பதாக கருதப்படுகிறது



(i) *கெகுலி வாய்பாடை சார்ந்த வினைகள்*

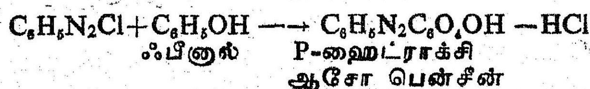
(அ) டையசோ பென்சீன் உப்புவை ஒடுக்கினால் ∴பினைல் ஹைட்ரஜன் விளைகிறது.



$$C_6H_5N=N\cdot Cl+4H \longrightarrow C_6H_5NH-NH_2+HCl$$

டையசோ
உப்பு

(ஆ) ஃபீனாலுடன் இணைத்தல் (coupling) வினையில் ஈடுபட்டு ஆசோசாயத்தைக் கொடுக்கும் பொழுது —N=N— தொகுதியிருப்பது புலனாகிறது.

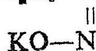


$$C_6H_5N_2Cl+C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5N_2C_6O_4OH - HCl$$

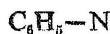
ஃபீனால் P-ஹைட்ராக்சி ஆசோ பென்சீன்

(இ) டையசோ உப்புவில் அதிகமாக காரக்கரைசலை சேர்த்தால் இரண்டு வடிவமாற்றியங்களில் டையசோடேட்டுகள் (Diazotates) இருக்கின்றன. அவைகளாவன:





சிஸ் வடிவம்
நீர்த்த காரக் கரைசலில் தோன்றுகிறது;
கிளர்வு கொண்டது





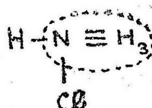
டிரான்ஸ் வடிவம்
அடர் காரக் கரைசலில் தோன்றுகிறது
மந்த குணமுடையது

(ii) *பிளாம்ஸ்ட்ரான்ட் வாய்பாடை சார்ந்த வினைகள்*

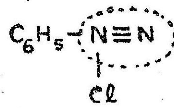
இது ஒரு நைட்ரஜன் மூன்று இணை திறனையும், மற்ற நைட்ரஜன் ஐந்து இணை திறனையும் உடையது. டையசோனியம் உப்பு அமோனியம் உப்புவை போன்றது என்பதை உணர்த்தும் வாய்பாடாகும் இது.

(அ) அமோனியம் உப்புவை போன்று டையசோனியம் உப்புவும் நடுநிலையானது. வீரியமற்ற அமிலத்திலிருந்து கிடைக்கும் டையசோனியம் உப்பு காரத்தன்மையுடையது. இரண்டு அயனிகளாக ஒவ்வொன்றும் பிரிகிறது. இவைகளின் அயனியாதல் மாறிலியும் ஒரே மதிப்பையுடையது.

(ஆ) அதன் வினைகள் கீழ்க்கண்ட அமைப்பை யொட்டிருப்பதை காணலாம்:



அமோனியம் குளோரைடு



டையசோபென் சீன்குளோரைடு

அமோனியம் குளோரைடுவுடன் காரக்கரைசலை வினை புரிய வைத்தால் அமோனியா வெளிவரும் டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவுடன் நீரை வினை புரிய வைத்தால் நைட்ரஜன் வெளிவரும்.

பண்புகள்

டையசோனியம் உப்புகள் நிறமற்றவை. படிக திண்மங்கள். நீரில் சுலபமாக கரைபவை. ஆல்கஹாலில் குறைவாக கரைபவை. உலர்ந்த நிலையில் சூடுபடுத்தினால் பலமாக வெடிக்கும் தன்மையை உடையவை. டைய சோனியம் உப்புகள் நிறமற்றவை.

31-2. *டையசோ சேர்மத்தின் வினைகள்*

மூன்று வகைகளாக பிரிக்கலாம். (a) நைட்ரஜன் நீக்கப் பட்டு வேறு தொகுதி புகுதல் (b) பென்சீன் டையசோ உப்புவை ஆக்கிஜன் ஒடுக்கத்திற்கு உட்படுத்துதல் (c) இணைத்தல் வினை (coupling reaction)

31-2. (a) *நைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு வேறு தொகுதி புகுதல்*

(i) *ஹைட்ராக்சி தொகுதி புகுதல்*

டையசோ ஆக்கப்பட்ட அமீனின் நீர்க்கரைசலை 50°Cல் சூடுபடுத்தினால் ஃபீனால் கிடைக்கிறது. கரைசலில் அமிலமிருப் பது நல்லது. இல்லாவிடில் ஃபீனாலானது நீராற் பகுக்கப் படாத டையசோனியம் உப்புவுடன் இணைத்தல் வினையில் ஈடுபடலாம்.

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \xrightarrow{\text{சூடுபடுத்து}} C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

டையசோனியம் குளோரைடு → ஃபீனால்

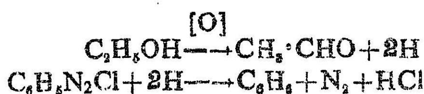
(ii) *ஆல்காக்சி தொகுதி புகுதலும் ஹைட்ரஜன் புகுதலும்*

நீரற்ற டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவின் தனி ஆல்க ஹால் (absolute alcohol) கரைசலை சூடுபடுத்தினால் கலவை ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5OC_2H_5 + N_2 + HCl$$

டையசோ பென்சீன் குளோரைடு → ஃபீனைல் எத்தில் ஈதர் அல்லது ஃபெனிட்டோல்

இத்துடன் ஒரு பக்க வினையும் உண்டு. அதாவது டையசோ உப்பு ஒடுக்கப்பட்டு ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு உட்படுகிறது.



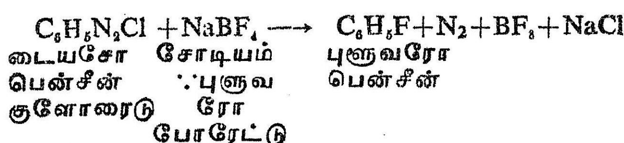
$$C_2H_5OH \xrightarrow{[O]} CH_3\cdot CHO + 2H$$

$$C_6H_5N_2Cl + 2H \longrightarrow C_6H_6 + N_2 + HCl$$

ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலமாவது, சோடியம் ஸ்டானேட்டு கரைசலையாவது பயன்படுத்தினால் பென்சீன் விளைச்சல் அதிகமாகிறது.

(iii) *ஹாலஜன் தொகுதியாவது சயனைடு தொகுதியாவது புகுதல்*

டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவை சோடியம் ∴புளுவரோ போரேட்டுடன் ($NaBF_4$) சேர்த்து சூடுசெய்தால் ∴புளுவரோ பென்சீன் (Fluorobenzene) கிடைக்கிறது.

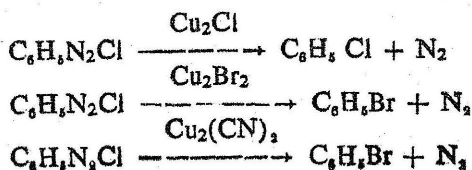


$$C_6H_5N_2Cl + NaBF_4 \longrightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3 + NaCl$$

டையசோ பென்சீன் குளோரைடு	சோடியம் ∴புளுவரோ போரேட்டு	புளுவரோ பென்சீன்

சான்ட்மேயர் வினை (Santmeyer reaction)

இதன் வழிமுறை சரிவர தெரியவில்லை. டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவை கூப்ரஸ் குளோரைடு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கலவையுடன் சூடுபடுத்தினால் குளோரோ பென்சீன் விளைகிறது. கூப்ரஸ் புரோமைடு ஹைட்ரஜன் புரோமைடு கலவையுடன் சூடுபடுத்தினால் புரோமோ பென்சீன் விளைகிறது கூப்ரஸ் சயனைடு பொட்டாசியம் சயனைடு கரைசலுடன் சூடு படுத்தினால் சயனோ பென்சீன் விளைகிறது. இவ்வினைகளில் முதலில் டையசோபென்சீன் குளோரைடு கூப்ரஸ் ஹாலைடு அல்லது சயனைடுவுடன் இரட்டை உப்புவை உண்டாக்கி பிறகு வினை நிகழ்வதாக கொள்ளப்படுகிறது.



$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{Cu_2Cl} C_6H_5Cl + N_2$$

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{Cu_2Br_2} C_6H_5Br + N_2$$

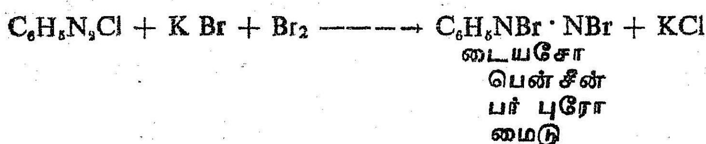
$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} C_6H_5Br + N_2$$

காட்டர் மன் முறை (Gattermann's method)

மேலே கூறிய வினைகளில் கூப்ரஸ் உப்புக்களுக்கு பதில் நுண்ணிய காப்பர் தூள் பயன்படுத்தப்படுகிறது. வினை அறை வெப்ப நிலையில் நடைபெறுகிறது. சில வினைகளில் விளைச்சல் அதிகமாக காணப்படுகிறது.

புரோமோ பென்சீன்

டையசோ பென்சீன் குளோரைடு கரைசலுடன் புரோமின் பொட்டாசியம் புரோமைடு கரைசலை குளிர்ந்த வெப்ப நிலையில் சேர்த்தால் டையசோபென்சீன் பர்புரோமைடு படிகங்கள் முதலில் விளைகின்றன. இதை ஆல்கஹாலில் கரைத்து கொதிக்க வைத்தால் புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5N_2Cl + K\,Br + Br_2 \longrightarrow C_6H_5NBr \cdot NBr + KCl$$

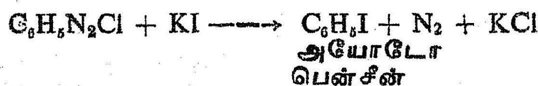
டையசோ பென்சீன் பர் புரோமைடு



$$C_6H_5N\,NBr \cdot NBr_2 \longrightarrow C_6H_5Br + Br_2 + N_2$$

அயோடோ பென்சீன்

டையசோ பென்சீன் குளோரைடு கரைசலுடன் பொட்டாசியம் அயோடைடு அல்லது ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவின் வெப்பக் கரைசலை சேர்த்தால் அயோடோ பென்சீன் விளைகிறது. காப்பரோ, காப்பர் உப்போ தேவையில்லை.

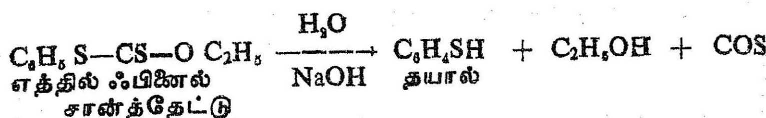


$$C_6H_5N_2Cl + KI \longrightarrow C_6H_5I + N_2 + KCl$$

அயோடோ பென்சீன்

(iv) *ஹைட்ரோ சல்ஃபைடு (தயால்) தொகுதி புகுதல்*

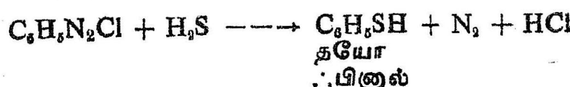
பென்சீனுடைய சோனியம் குளோரைடு கரைசலை சோடியம் அசெட்டேட்டுவால் நடுநிலையாக்கிக் கிடைத்த கரைசலை சோடியம் எத்தில் சான்த்தேலீடுவின் சூடான கரைசலுடன் மெதுவாக சேர்த்தால் எத்தில் ஃபீனைல் சான்த்தேட்டு (ethyl phenyl xanthate) கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்து தயால் கிடைக்கப்பெறுகிறது.



$$C_6H_5\,S-CS-O\,C_2H_5 \xrightarrow[NaOH]{H_2O} C_6H_4SH + C_2H_5OH + COS$$

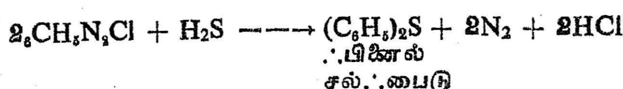
எத்தில் ஃபினைல் சான்த்தேட்டு — தயால்

ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுவுடன் டையசோபென்சீன் குளோரைடு வினைபுரிந்து தயோஃபீனாலையும், ஃபினைல் சல்ஃபைடுவையும் தருகிறது.



$$C_6H_5N_2Cl + H_2S \longrightarrow C_6H_5SH + N_2 + HCl$$

தயோ ஃபினால்

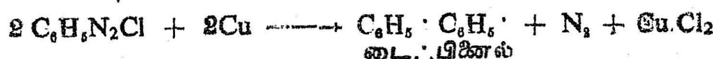


$$2_6CH_5N_2Cl + H_2S \longrightarrow (C_6H_5)_2S + 2N_2 + 2HCl$$

ஃபினைல் சல்ஃபைடு

(v) ஃபினைல் தொகுதிபுகுதல்

டையசோ உப்புவை காப்பர் தூளுடன் எத்தனாலுடனும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் டைஃபினைல் கிடைக்கிறது.



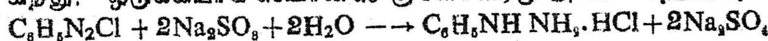
$$2\,C_6H_5N_2Cl + 2Cu \longrightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_5 + N_2 + CuCl_2$$

டைஃபினைல்

31-2. (b) பென்சீன் டையசோ உப்புவை ஒடுக்குதல்

(i) இரண்டு நைட்ரஜன் அணுக்களும் சேர்மத்துடன் இருந்து நைட்ரசைன் வழிபொருளை கொடுப்பது

இதில் நைட்ரஜன் அணுக்கள் இழக்கப்படவில்லை. பென்சீன்டையசோனியம் குளோரைடுவை சோடியம் சல்ஃபைட்டுவால் ஒடுக்கினால் ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் ஹைட்ரோ குளோரைடு விளைகிறது. இதை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் கிடைக்கிறது. ஒடுக்கியாக ஸ்டானஸ் குளோரைடு அடர் ஹைட்ரோ



$$C_6H_5N_2Cl + 2Na_2SO_3 + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5NH\,NH_2.HCl + 2Na_2SO_4$$



$$C_6H_5NH \cdot NH_2 \cdot HCl \xrightarrow{NaOH} C_6H_5NH \cdot NH_2$$

ஃபினைல் ஹைட்ரசைன்

குளோரிக் அமிலக் கலவையும் பயன்படுத்தலாம்.

ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் வெண்ணிற மஞ்சள் எண்ணெய் காற்றுடன் பட்டு பழுப்பு நிறமாக மாறுகிறது. உருகுநிலை 23°C

சிதைவுடன் 241°Cல் கொதிக்கிறது. நீரில் கரைவதில்லை என எடுத்துக் கொள்ளலாம். கரிம கரைப்பான்களில் கரைகிறது. காரத்தன்மையுடையது அமிலத்துடன் வெண்ணிற படிக உப்புக்களை தருகிறது. விஷத்தன்மையுடையது. தோலுடன் பட்டு சொறிசிரங்கை உண்டாக்குசிறது. ∴பெஹ்லிங் கரைசலை குளிர் வெப்ப நிலையிலுப் ஒடுக்குகிறது. இது ஒரு வீரியமுள்ளது

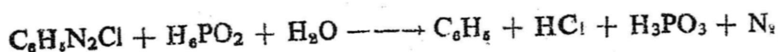
$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2CuO \longrightarrow C_6H_6 + Cu_2O + H_2O + N_2$$

ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகும், சின்க் உப்பு-ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவையால் ∴பினைல் ஹைட்ரசனை ஒடுக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது.

ஆல்டிஹைறி கீட்டோன் சர்க்கரை முதலியவைகளுடன் வினைபுரிந்து அவைகளுடைய விழிப்பொருளான ஹைட்ரசோனை (hydrozone)த்தருகிறது. *p*-புரோமோ ∴பினைல் ஹைட்ரசைனும், *p*-நைட்ரோ ∴பினைல் ஹைட்ரஜனும் எளிதில் படிகமாகக்கூடிய ஹைட்ரசோன் விழிப்பொருளை கொடுக்கின்றன. ஹைட்ரசோன்கள் குறிப்பிட்ட உருகுநிலையுடைய படிகங்களாதலால் ஆல்டிஹைடு கீட்டோன் போன்ற சேர்மங்கள் கண்டு பிடித்து குறிப்பிட உதவுகிறது.

(ii) *நைட்ரஜன் நீக்கப்சட்டு ஹைட்ரஜன் புகுதல்*

சோடியம் ஸ்டானைட்டு அல்லது ஹைப்போ பாஸ்பரஸ் அமிலம் டையசோனியம் உப்புவை ஹைட்ரோ கார்பனாக மாற்றுகிறது.



$$C_6H_5N_2Cl + H_6PO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_6 + HCl + H_3PO_3 + N_2$$

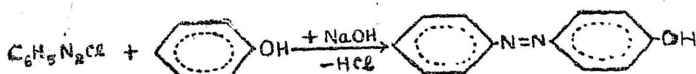
31-2 (c) *இணைத்தல் வினை* (Coupling reaction)

நேர்மின் சுமையையுடைய டையசோனியம் அயனி அரோமேட்டிக் வளையத்தில் எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாகவுள்ள இடத்தை நாடுகிறது, (i) இணைத்தல் வினையில் ஹைட்ரஜன் அயனி இழக்கிறது. ஆகையால் இவ்வினை காரக்கரைசலிலாவது நடுநிலைக் கரைசலிலாவது தான் நடைபெறும். அதிக அமிலத்தன்மையையுடைய கரைசலில் நடைபெறுவதில்லை (ii) வளையத்திலுள்ள எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி அதிகமாகவிருக்க வேண்டும். ஆகையால் அமீன்களும் ∴பீனுலும் இணைத்தல் வினையை கொடுக்கின்றன. நைட்ரோ சேர்மமும் குளோரோ பென்சீனும் டையசோனியம் அயனியுடன் இணைவதில்லை. (iii) டையசோனியம் அயனியின் வளையத்தில் நைட்ரோ தொகுதி போன்ற எலெக்ட்ரான் கவர் தொகுதிகளிருந்தால் அசோ தொகுதியின்

நைட்ரஜனின் நேர் மின் சுமை அதிகமாகி இணைத்தால் சுலபமாகிறது. 2,4,6-டிரை நைட்ரோ பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு எளிதில் அனிசோல், மெசிட்டிலீன் போன்ற சேர்மங்களுடன் இணைகிறது. ஆனால் பென்சீன் டையகுளோரைடு அவ்வாறு இணைவதில்லை.

ஃபீனாலுடன் இணைத்தல்

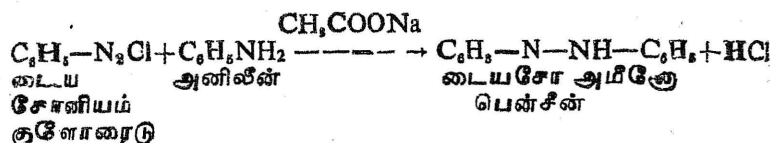
டையசோனியம் உப்புவின் கரைசலை ஃபினாலுடன் காரக் கரைசலில் ஊற்றினால் சாய சேர்மம் நல்ல விளைச்சலில் உடனே கிடைக்கிறது. இணைதல் *p*-இடத்தில் நடைபெறுகிறது. *p*-இடம் அடைபட்டிருந்தால் O-இடத்தில் நடைபெறுகிறது. இச்சாயத்தை ஆசோ சாயம் என்பர்.



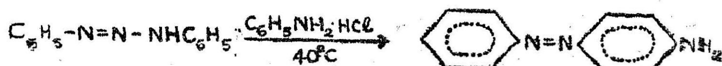
p-ஹைட்ராக்சி ஆசோபென்சீன்
(மஞ்சள் நிற சாயம்)

ஓரிணை, ஈரிணை அமீன்களுடன் இணைத்தல்

(அ) டையசோனியம் உப்பு ஓரிணை, ஈரிணை அமீன்களுடைய அமினோ தொகுதியுடன் இணைத்தலைக் கொடுக்கிறது.

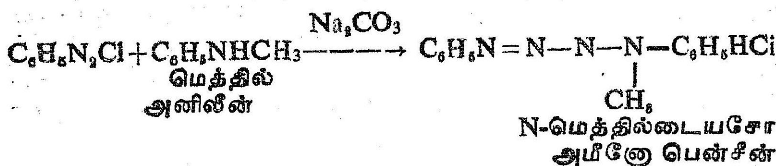


இதை அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவுடன் அனிலீன் கரைசலில் சூடுபடுத்தினால் *p*-அமினோ ஆசோ பென்சீன் கிடைக்கிறது. இது ஒரு மஞ்சள் நிற ஆசோ சாயம்



p- அமினோ ஆசோபென்சீன்

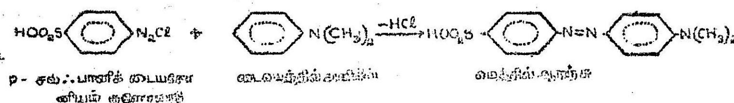
(ஆ) ஈரிணை அமீனான மெத்தில் அனிலீனுடன் பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு வினைபுரிந்து N-மெத்தில் டையசோ அமினோ பென்சீன் விளைகிறது. இது முக்கிய சேர்மமல்ல.



மூவிணை அமீன்களுடன் இணைத்தல்

மூவிணை அமீனுடன் டையசோனியம் உப்பு வினைபுரிந்து ஆசோ சாயத்தைக் கொடுக்கிறது. அமீனோ தொகுதிக்கு *p*-இடத்தில் இணைதல் நடைபெறுகிறது.

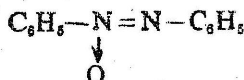
டை மெத்தில் அனிலீன் சேர்மம் p-சல்ஃபானிக் டையசோனியம் குளோரைடுவுடன் இணைதலில் ஈடுபட்டு மெத்தில் ஆர்ஞ்சு (methyl orange) விளைவிக்கிறது.



31-3-ஆசோ சேர்மங்கள்

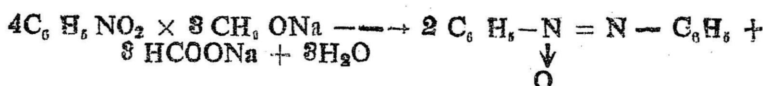
முக்கியமானவை (a) ஆசாக்சி பென்சீன் (*b*) ஆசோபென்சீன் (*c*)ஹைட்ராசோ பென்சீன் (*d*) டைஆசோ பென்சீன் (*e*) அமீனோ ஆசோ பென்சீன் (*f*) ஹைட்ராக்சி ஆசோ சேர்மம்.

31-3 (a) ஆசோ சேர்மங்கள்



கீழ்கண்ட மூன்று முறைகளில் ஆசாக்சி பென்சீனை தயாரிக்கலாம்.

(i) நைட்ரோ பென்சீனை சோடியமும் மெத்தனாலும் கலந்த கலவையுடன் சேர்த்து அனேக மணி நேரங்கள் ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட்படுத்தினால் ஆசாக்சி பென்சீன் விளைகிறது. ஆல்கஹாலை காய்ச்சி வடித்து நீக்கிவிட்டால் எஞ்சியிருப்பது ஆசாக்சி பென்சீன் எண்ணெயாகும். இதை குளிர வைத்தால் திண்மமாக உறைகிறது. பெட்ரோலியம் ஈதரிலிருந்து படிகமாக்கி தூய்மையாக்கலாம். சோடியம் ஆர்சனைட்டு அல்லது கார குளுக்கோசு கரைசலை ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தலாம்.



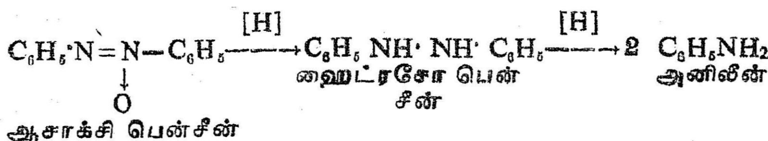
$$4C_6H_5NO_2 \times 3\,CH_3ONa \longrightarrow 2\,C_6H_5-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}=N-C_6H_5 + 3\,HCOONa + 3H_2O$$

ஆசாக்சி பென்சீன்

(ii) அனிலீனை பர் அசெட்டிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆசாக்சி பென்சீன் கிடைக்கிறது. இதன் உருகு நிலை 36°C (iii) நைட்ரோ சோபென்சீனை, பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீரிய ஆல்கஹால் கரைசலால் ஒடுக்கினால் ஆசாக்சி பென்சீன் மற்றொரு உருவம் படிகிறது. இதன் உருகு நிலை 84°C.

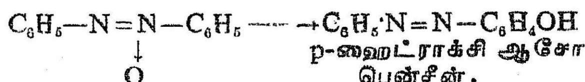
பண்புகள்

வெளிர் மஞ்சள் நிறமுள்ள ஊசிகளாக ஆசாக்சி பென்சீன் படிகிறது. நீரில் கரையாது. ஈதர், ஆல்கஹால் போன்ற கரிம கரைப்பான்களில் கரைகிறது. ஆசாக்சி பென்சீனை ஒடுக்கினால் முதலில் ஹைட்ராசோ பென்சீனும் இறுதியாக அனிலீனும் கிடைக்கிறது.



$$\underset{\text{ஆசாக்சி பென்சீன்}}{C_6H_5\cdot\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}=N-C_6H_5} \xrightarrow{[H]} \underset{\text{ஹைட்ரசோ பென்சீன்}}{C_6H_5\,NH\cdot NH\cdot C_6H_5} \xrightarrow{[H]} 2\;\underset{\text{அனிலீன்}}{C_6H_5NH_2}$$

சூடான அடர் கந்தக அமிலம் ஆசாக்சிபென்சீனை மூலக்கூறு அமைப்பு மாற்றத்திற்கு (molecular rearrangement) உட்படுத்து



$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}=N-C_6H_5 \longrightarrow \underset{\text{p-ஹைட்ராக்சி ஆசோ பென்சீன்.}}{C_6H_5\cdot N=N-C_6H_4OH}$$

31-3 (b) ஆசோ பென்சீன் $C_6H_5-N=N-C_6H_5$

தயாரிப்பு

(i) ஆசாக்சிபென்சீனை மூன்று பங்கு எடையுள்ள இரும்புத் தூளுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் ஆசோ பென்சீன் விளைகிறது.

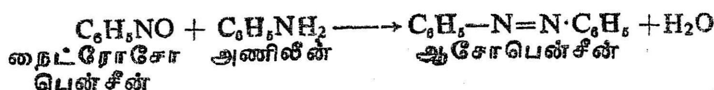
(ii) நைட்ரோ பென்சீனை சிங்க் தூள்-சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையாலாவது ஒடுக்கினால் ஆசோ பென்சீன் விளைகிறது.



$$2C_6H_5NO_2 + 8H \longrightarrow C_6H_5-N=N-C_6H_5 + 4H_2O.$$

நைட்ரோ பென்சீன் ஆசோபென்சீன்

(iii) நைட்ரோசோ பென்சீனின் ஆல்கஹால் கரைசலை அனிலீனுடன் சூடுபடுத்தி வினைபுரியச் செய்தால் ஆசோ பென்சீன் விளைகிறது.



$$C_6H_5NO + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5-N=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

நைட்ரோசோ பென்சீன் அனிலீன் ஆசோபென்சீன்

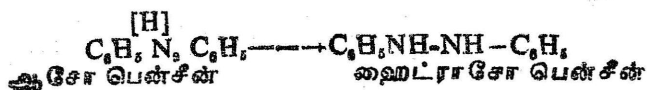
பண்புகள்

ஆசோபென்சீன் சேர்மம் ஆரஞ்சு சிவப்பு தகடுகளில் படிகிறது. ஆனால் சாயப் பொருள் அல்ல. உருகுநிலை 68°C பெட்ரோலியம் ஈதரிலிருந்து படிகமாக்கலாம், ஆல்கஹாலிலும், ஈதரிலும் சுலபமாக கரையும். நீரில் கரையாது. ஆசோ பென்சீனை அமோனியம் சல்ஃபைடு அல்லது சின்க்தூள்-சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவை போன்ற கார ஒடுக்கியால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ராசோ பென்சீன் விளைகிறது. ஆசோ பென்சீனை சின்க் தூள் அசெட்டிக் அமிலம் சேர்ந்த கலவையாலாவது, ஸ்டனஸ் குளோரைடு-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் சேர்ந்த கலவையாலாவது, ஒடுக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது. ஆசோ பென்சீனை ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவின் கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சி பென்சீன் விளைகிறது.

31-3. (c) *ஹைட்ராசோ பென்சீன்* $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$

தயாரிப்பு

(i) ஆசோ பென்சீனை காரத்தன்மையுள்ள ஒடுக்கும் காரணிகளால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ராசோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



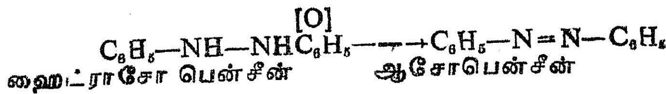
$$C_6H_5N_2C_6H_5 \xrightarrow{[H]} C_6H_5NH-NH-C_6H_5$$

ஆசோ பென்சீன் ஹைட்ராசோ பென்சீன்

(ii) நைட்ரோ பென்சீனை, சின்க்தூளும் சூடான சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலும் சேர்ந்த கலவையால், ஒடுக்கினால் ஹைட்ராசோ பென்சீனைக் கொடுக்கிறது.

பண்புகள்

ஹைட்ராசோ பென்சீன் நிறமற்ற தகடுகளாக படிகிறது. சிதைந்து கொண்டு 131°Cல் உருகுகிறது. மெர்குரிக் ஆக்சைடு, சோடியம் ஹைப்போ புரோமைடு, ∴பெர்ரிக் குளோரைடு போன்ற ஆக்சிஜனேற்றம் கரணிகள் ஹைட்ராசோ பென்சீனை ஆசோ பென்சீனாக மாற்றுகின்றன.



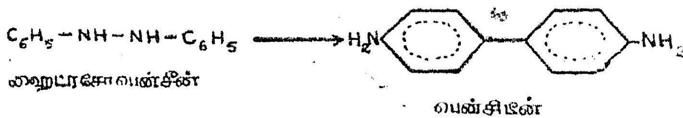
$$C_6H_5-NH-NHC_6H_5 \xrightarrow{[O]} C_6H_5-N=N-C_6H_5$$

ஹைட்ராசோ பென்சீன் ஆசோபென்சீன்

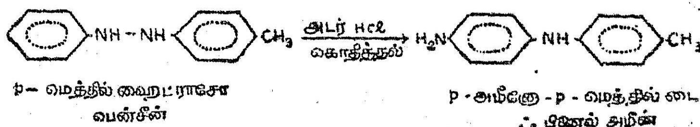
ஸ்டானஸ் குளோரைடு-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையாலாவது, சோடியம் ரசக்கலவை—நீர் கலவையாலாவது ஒடுக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது. தனியாக காய்ச்சினால் ஆசோ பென்சீனையும் அனிலீன் விளைறது. தனியாக காய்ச்சினால் ஆசோ பென்சினையும் அனிலீனையும் விளைவிக்கிறது.

பென்சிடீன் மாற்றம்

ஹைட்ராசோ பென்சீனை அடர்ந்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த (Intramolecular) மாற்றம் ஏற்பட்டு பென்சிடீன் விளைகிறது. அதன் பெயர் pp'—டையமீனோ டை∴பினைல் (p'—diaminodiphenyl). சிறிதளவு op'—டையமீனோடை∴பினைலும் உடன் விளைகிறது.



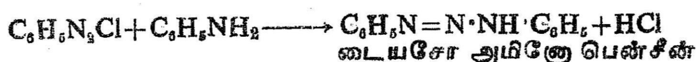
பென்சீன் வளையத்தின பாரா இடம் பதிலீடு செய்யப்படாமலிருந்தால் தான் இம்மாற்றம் உண்டாகும். ஒரு இடம் காலியாகவும் மற்றொரு பாரா இடம் பதிலீடு செய்யப்பட்டுமிருந்தால் அறை மாற்றம் ஏற்படும் இதை செமி-பென்சிடீன் அல்லது செமிடீன் மாற்றமென்பர்.



ஆசோபென்சீனை டின்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ராசோ பென்சீன் முதலில் விளைந்து பிறகு பென்சிடீன் மாற்றமேற்பட்டு பென்சிடீன் விளைகிறது, பென்சிடீன் ஒரு நிறமற்ற படிகம். உருகுநிலை 127°C நீரில் கரையாது. நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைந்து பென்சிடீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவைத் தருகிறது.

31-3 (*d*) *டையசோ அமீனோ பென்சீன்* $C_6H_5-N=N\cdot NHC_6H_5$

அனிலீனையும் டையசோபென்சீன் குளோரைடுவையும் சம மூலக்கூறெடையளவில் சேர்த்தால் டையசோ அமினோ பென்சீன் மஞ்சள் நிற படிகங்களாக பிரிகிறது. சோடியம் அசெட்டேட்டுவை சேர்த்தால் வினை முடிக்கி விடப்படுகிறது. ஏனெனில் சோடியம் அசெட்டேட்டு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை நடுநிலையாக்குகிறது. படிகங்களை வடிகட்டிப் பிரித்து, நீரால் கழுவி, உலர்த்தி பென்சீனிலிருந்து படிகமாக்கப்படுகிறது.

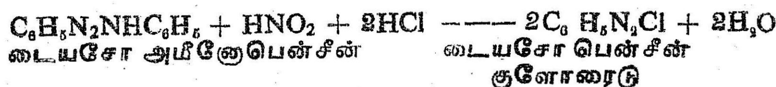


$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5N=N\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$$

டையசோ அமினோ பென்சீன்

பண்புகள்

டையசோ அமீனோ பென்சீன் ஒரு தங்க நிற மஞ்சள் ஊசிப்படிகமாகும். உருகுநிலை 98°C. நீரில் சொற்பமாக கரையும். ஆல்கஹால், ஈதர் பென்சின் முதலியவைகளில் சுலபமாக கரையும். அது ஒரு வீரியமற்ற காரம் நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் நீராற் பகுக்கப்பட்டு அனிலீனையும் ∴பீனாலையும் தருகிறது. நைட்ரஸ் அமிலமும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை அதை டையசோ உப்புவாக மாற்றுகிறது.



$$C_6H_5N_2NHC_6H_5 + HNO_2 + 2HCl \longrightarrow 2C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

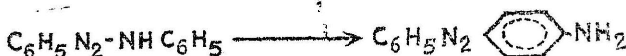
டையசோ அமீனோபென்சீன் — டையசோ பென்சீன் குளோரைடு

அதிக அளவு டையசோ உப்புவும் குறைந்த அளவு அனிலீனும் வினைபுரிந்தால் $(C_6H_5N_2)_2N\cdot C_6H_5$ என்ற சேர்மம் விளைகிறது.

31—3 (e) *அமீனோ ஆசோ பென்சீன்*

இது கிரைசாய்டின் (Chrysoidine) என்ற சாயத்திற்கு மூலப்பொருள் ஆகும். கீழ்கண்ட இரு முறைகளால் அமீனோ ஆசோ பென்சீனை தயாரிக்கலாம்.

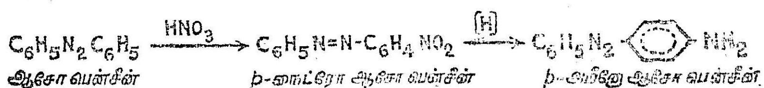
(i) டையசோ அமீனோ பென்சீனை அனிலீனில் கரைத்து, துளி அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவுடன் சேர்த்து 40°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் அமைப்பு மாற்றம் ஏற்பட்டு அமீனோ ஆசோ பென்சீனை விளைவிக்கிறது. வினைவேக மாற்றியான அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவானது புரோட்டானை கொடுககிறது. அமிலக் கரைசலிலிள்ள டையசோனியம் அயனியானது அனிலீன் P-இடத்தை வந்தடைகிறது. P-இடம்



டையசோ அமினோ பென்சீன்　　　　p-அமினோ ஆசோ பென்சீன்

பதிலீடு செய்யப்பட்டு இருந்தரல் O-இடத்தை வந்தடைகிறது. அமீனோ ஆசோ பென்சீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு இரும்பு நிற நீல நிறமுடையது. நீர்த்த அமோனியாவை சேர்த்தால் தனிகாரம் வெளிவிடுகிறது.

(ii) ஆசோ பென்சீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் P-ஆசோ பென்சீனைக் கொடுக்கிறது. அமோனியம் சல்பைடு வின் ஆல்கஹால் கரைசல் இதை ஒடுக்கி அமீனோ ஆசோ நைட்ரோபென்சீனைக் கொடுக்கிறது.



பண்புகள்

ஆரஞ்சு சிவப்பு தகடுகளாக படிகிறது, P-அமீனோ ஆசோ பென்சீனின் உருகுநிலை 127°C. ஆல்கஹாலிலிருந்து படிகமாக்கலாம். P-அமீனோ ஆசோ பென்சீனை டின்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் அனிலீனையும், P-ஃபினைலீன் டைய மீனையும் பெலலாம்.

31-3. (f) *ஹைட்ராக்சி ஆசோ சேர்மம் (ஆசோ ஃபீனால்)*

[31-2. (c) இணைத்தல்] *பார்க்கவும்*

வினாக்கள்

1. டையசோனியம் உப்புவை தயாரிக்க எடுத்துக் கொள்ளும் ஏற்பாடுகள் யாவை? டையசோ பென்சீன்

குளோரைடுவை எடுத்துக் கொண்டு (a) பென்சீன் (b) ∴பீனல் (c) பென்சாயிக் அமிலம் (d) ∵பினைல் ஹைட்ரசைன் (e) P அமீனோ ஆசோபென்சீன் முதலியவைகளை தயாரிப்பது எப்படி ?

2. குறிப்பு எழுதுக :—

(a) ஆசாக்சி பென்சீன் (b) பென்சிடீன் மாற்றம் (c) டையசோ அமீனோ பென்சீன்

3. டையசோ சேர்மத்தின் உள்ளமைப்பை விவரி. டையசோ சேர்மத்தின் வினைகள் யாவை ?

4. சாண்ட்மேயர் வினை, காட்டர்மன் முறை, இணைத்தல் வினை முதலியவைகளைப் பற்றி எழுதுக.

32. சல்ஃபானிக் அமிலங்கள்

32-1. சல்ஃபானேற்றம்

அலிஃபாட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பனின் வினையும், அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன் வினையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தும் பொழுது பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் விளைகிறது. அமிலத்துடைய ஹைட்ராக்சில் தொகுதியும் பென்சீனின் ஹைட்ரஜனின் தொகுதியும் சேர்ந்து நீர் மூலக்கூறுவை வெளித்தள்ளுகிறது. பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் விளைகிறது. இது ஒரு மீள் வினையாகும்.



$$C_6H_5 + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

பென்சீன்   பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம்

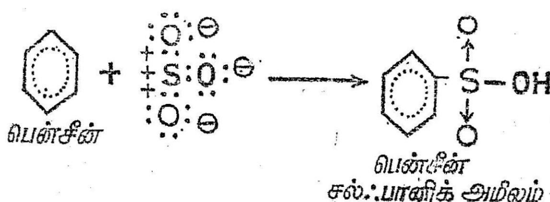
சல்ஃபானேற்றத்திற்கு அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் பயன்படுகிறது. சிலசமயங்களில் குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தை அதிக அளவு பயன்படுத்தலாம். அதிக அளவு குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்தை பயன்படுத்தினால் சல்ஃபனைல் குளோரைடு விளைகிறது.

சல்ஃபானேற்றத்தில் வளையத்தில் புகும் சல்ஃபானிக் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை அமிலத்தின் அடர்வையும், வெப்பநிலையையும், சல்ஃபானேற்றம் செய்யப்படும் சேர்மத்தையும் பொருத்தது. மெர்குரி, மெர்குரிக் சல்ஃபேட்டு அல்லது அயோடின் சல்ஃபானேற்றத்தின் வினைவேக மாற்றியாக பயன்படுத்தலாம். வளைய சேர்மத்தில் $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$ தொகுதிகளிருந்தால் பென்சீன் சேர்மமாக கிளர்வுற்று சல்ஃபானேற்றம் துரிதமாக நடைபெறுகிறது. $-COOH$, $-NO_2$ $-SO_2OH$, தொகுதியிருந்தால் பென்சீன் கிளர்வுற்று சல்ஃபானேற்றம் தடைபடுகிறது.

பென்சீனில் அதிக அளவு மூன்று சல்ஃபானிக் அமில தொகுதிகளை புகுத்தலாம். பென்சீனை புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 200°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் m-பென்சீன் டை சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. 300°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் 1 : 3 : 5 டிரை-சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சல்ஃபானேற்றம் நடை பெறும்பொழுது சிறிதளவு சல்ஃபோனும் $(C_6H_5)_2SO_2$ விளைகிறது. இது நீரில் கரையாது.

வழிமுறை

சல்ஃபூரிக் அமிலத்தைவிட புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலம் ஒரு சிறந்த சல்ஃபானேற்றம் காரணியாகும். சல்ஃபானேற்றம் ஒரு எலெக்ட்ரான் கவர் வினையாகும். சல்ஃபர் டிரை ஆக்சைடுவில் சல்ஃபரை விட ஆக்சிஜன் அதிக எதிர் மின் தன்மையை யுடையது. ஆகையால் சல்ஃபர் அணுவைச்சுற்றி குறைந்த எலெக்ட்ரான் அடர்த்தியே உண்டு. சல்ஃபரே பென்சீன் வளையத்தின் மேல்தாக்கி சல்ஃபானிக் அமிலத்தை கீழ்க்கண்ட வாறு விளைவிப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது.



32-2. சல்ஃபானிக் அமிலங்கள்

முக்கிய சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் இரண்டு (a) பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் (b) டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலம்.

32-2. (a) பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம்

தயாரிப்பு

ஒரு பாகம் பென்சீனையும் இரு பாகங்கள் அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவி மீள் குளிர்கலத்தை பொருத்த வேண்டும். குடுவையை மணல் தட்டின் மேல் வைத்து மெதுவாக சூடுபடுத்த வேண்டும். எல்லா பென்சீனும் கரையும் வரையில் சூடு செய்ய வேண்டும். குளிர வைத்துப் பிறகு கலவையை நீரில் கொட்டிப் பிறகு திண்ம $BaCO_3$ச் சேர்த்தால், எஞ்சிய சல்ஃபூரிக் அமிலம் பேரியம்

சல்.'.சேட்டாக மாறுகிறது. இதை வடிகட்டிப் பிரித்துப் பிறகு வடிநீரை அடர்வித்தால் பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலத்தின் பேரியம் உப்பு படிகமாகிறது. தனி அமிலத்தைப் பெற இவ் வுப்புவை வேண்டிய அளவு அடர் சல்.'.பூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்ய வேண்டும். பேரியம் கார்பனேட்டுக்கு பதில் $PbCO_3$யை பயன்படுத்தலாம். பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலத்தின் லெட் உப்புவிலிருந்து தனி அமிலத்தை பெற இவ் வுப்புக் கரைசல் வழியாக H_2S வாயுவை செலுத்த வேண்டும். லெட்டானது லெட்சல்ஃபைடுவாக படிந்து விடும். கரைசலி லுள்ள அமிலத்தை படிகமாக்கிப் பெறவேண்டும்.

அமிலத்தை சோடியம் குளோரைடு கரைசலுடன் சேர்த்தால் சோடியம் பென்சீன் சல்.'.பானேட்டு வீழ்படிவாகி விடுகிறது.

$$C_6H_5SO_2OH + NaCl \longrightarrow C_6H_5SO_3ONa + HCl$$

பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலம்	சோடியப் பென் சீன் சல்.'.பானேட்டு

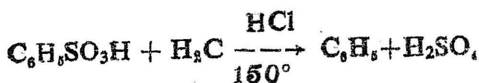
பண்புகள்

அரோமேட்டிக் சல்.'.பானிக் அமிலங்கள் நிறமற்றவை. படிகங்கள் நீரில் அதிகமாக கரைபவை. நீரை இழுப்பவை. வீரிய அமிலங்கள், பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலம் புளிப்பு ருசியையுடையது. உருகுநிலை 44°C. பேரியம். கால்சியம், லெட் உப்புக்கள் நீரில் கரைபவை. அனேக கரையாத சாயங்கள் சல்.'.பானேற்றத்தால் நீரில் கரையும் தன்மையை பெறுகின்றன. அமிலத்தின் $Ka = 2 \times 10^{-1}$ ஆகும். ஆல்கஹா லிலும், நீரிலும் கரையும். நேராக எஸ்ட்டரை கொடுப்பதில்லை அமில குளோரைடு ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டரைக் கொடுக் கிறது. NaOH உடனிருந்தால் சுலபமாக எஸ்ட்டர் ஆதல் நடைபெறுகிறது. பென்சீனிலிருந்து தயோ.'.பீனை அகற்ற சல்.'.பானேற்றம் மேற்கொள்ளப் படுகிறது. ஏனெனில் தயோ.'.பீன் பென்சீனை விட சுலபமாக சல்.'.பானேற்றம் அடையும் சேர்மமாகும்.

வினைகள்

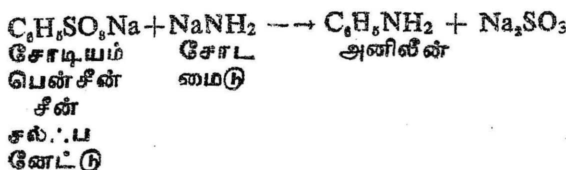
(i) பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலத்துடன் நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தை சேர்த்து அதிக அழுத்தத்தில்

150—200°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் சல்ஃபானிக் தொகுதி நீக்கப் பட்டு பென்சீன் விளைகிறது.



$$C_6H_5SO_3H + H_2C \xrightarrow[150^\circ]{HCl} C_6H_6 + H_2SO_4$$

(ii) சோடியம் பென்சீன் சல்ஃபானேட்டுவை சோடமைடு வுடன் சேர்த்து உருக்கினால் அனிலீன் விளைகிறது.



$$C_6H_5SO_3Na + NaNH_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3$$

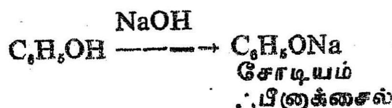
சோடியம் பென்சீன் சீன் சல்ஃப னேட்டு — சோடமைடு — அனிலீன்

(iii) சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவையும் சோடியம் பென்சீன் சல்ஃபானேட்டுவையும் உருக்கினால் சோடியம் ஃபீனாக்சைடு விளைகிறது.



$$C_6H_5SO_3Na + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + C_6H_5OH$$

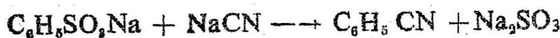
ஃபீனால்



$$C_6H_5OH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5ONa$$

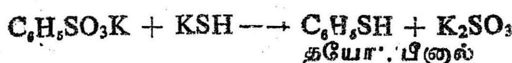
சோடியம் ஃபீனாக்சைல்

(iv) சோடியம் பென்சீன் சல்ஃபானேட்டுவை சோடியம் சயனைடுவுடன் உருக்கினால் ஃபினைல் சயனைல் விளைகிறது.



$$C_6H_5SO_3Na + NaCN \longrightarrow C_6H_5CN + Na_2SO_3$$

(v) பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்புவை பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடுவுடன் சேர்த்து உருக்கினால் தயோஃபீனால் விளைகிறது.

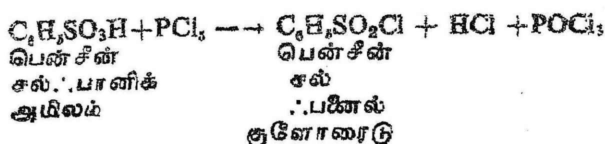


$$C_6H_5SO_3K + KSH \longrightarrow C_6H_5SH + K_2SO_3$$

தயோஃபீனால்

பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு

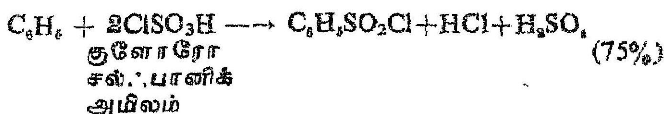
(vi) சல்ஃபானிக் அமிலத்தையாவது அதன் சோடியம் உப்பையாவது பாஸ்பரஸ் பென்டட்டா குளோரைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தால் பென்சீன்சல்ஃபனைல் குளோரைல் கிடைக் கிறது.



$$C_6H_5SO_3H + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + HCl + POCl_3$$

பென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் — பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு

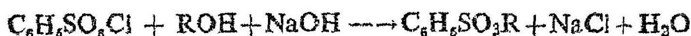
பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடுவை தயாரிக்க மற்றொரு முக்கிய வழி பென்சீன் சேர்மத்தை அதிக அளவு குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவிப்பதாகும்.



$$C_6H_6 + 2ClSO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + HCl + H_2SO_4 \quad (75\%)$$

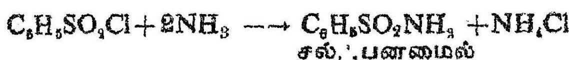
குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலம்

(அ) ஆல்கஹாலுடன் காரத்தின் முன்னிலையில் பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு வினைபுரிந்து எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது.



$$C_6H_5SO_2Cl + ROH + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_3R + NaCl + H_2O$$

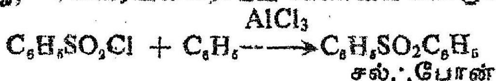
(ஆ) அடர் அமோனியாவுடன் பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு வினைபுரிந்தால் சல்ஃபனமைல் விளைகிறது,



$$C_6H_5SO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

சல்ஃபனமைல்

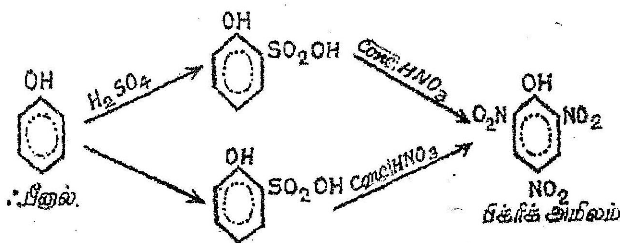
(இ) ஃபிரைடல் கிராஃப்ட் வினையை கொடுக்கிறது.

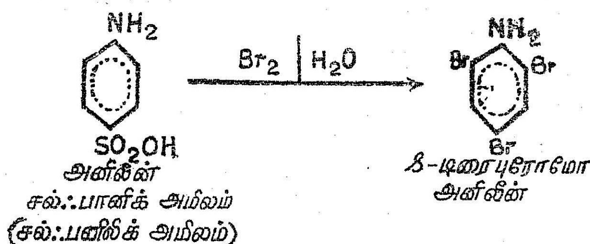


$$C_6H_5SO_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5SO_2C_6H_5$$

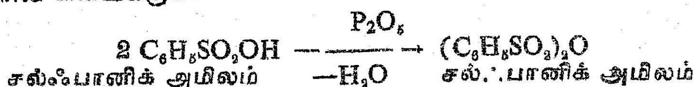
சல்ஃபோன்

(vii) சல்ஃபானிக் அமில தொகுதியை சுலபமாக நைட்ரோ தொகுதியால் பதிலீடு செய்யலாம். ஹைட்ராக்சில் அல்லது அமினோ தொகுதிக்கு P-இடத்திலிருக்கும் சல்ஃபானிக் அமில தொகுதியை ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்யலாம்.



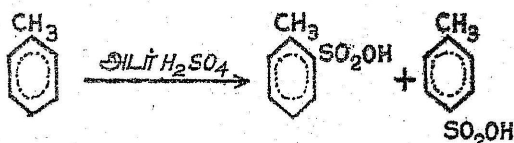


(viii) சல்ஃபானிக் அமிலத்தை அதிக அளவு பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் சல்ஃபானிக் அமில நீரிலி கிடைக்கும்.

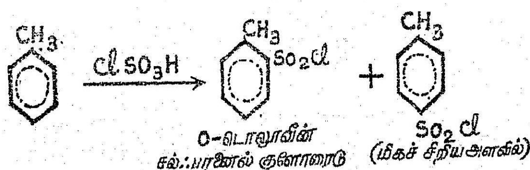


32–2. (b) டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலம்

(i) டொலுவீனை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் O-டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலமும் p-டொலுவின் சல்ஃபானிக் அமிலமும் விளைகின்றன. 100°Cக்கு கீழ் O–அமிலம், அதிகமாக விளைகிறது. 100°Cக்கு மேல் *p*-ஐசோமர் அதிகமாக விளைகிறது. இரண்டும் படிக திண்மங்கள் O-ஐசோமரின் உருகுநிலை 67.5°C *p*-ஐசோமரின் உருகுநிலை 106°C.



(ii) டொலுவீனை குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச்செய்தால், 100°Cக்கு கீழ் 85% விளைச்சலில் O-டொலுவீன் சல்ஃபானைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது. இதை

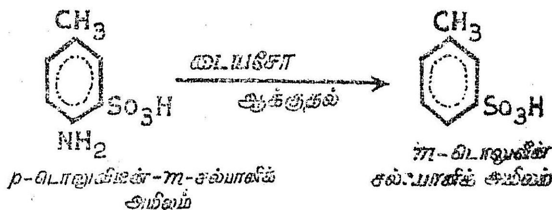


நீராற்பகுத்து டொலுவீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

p-டொலுவீன் சல்.ஃ.பனைல் தொகுதியை (tosyl) தொகுதி என்பர்.

m-டொலுவீன் சல்.ஃ.பானிக் அமிலம்

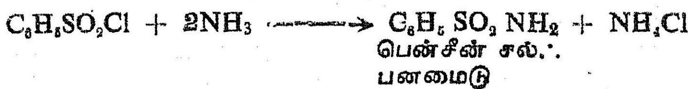
இது ஒரு எண்ணை *p*-டொலுவிடீன்-*m*-சல்பானிக் அமிலத்தின் அமீனோ தொகுதியை ஹைட்ரஜன் தொகுதியால் பதிலீடு செய்து *m*-டொலுவீன் சல்.ஃ.பானிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது. டையசோ ஆக்குதல் வழியாக இவ்வினை நடைபெறுகிறது.



32—3. சல்.ஃ.பனமைடுகள் (Sulphonamides)

32-3. (a) பென்சீன் சல்.ஃ.பனமைடு

பென்சீன் சல்.ஃ.பனைல் குளோரைடுவை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச்செய்தால் பென்சீன் சல்.ஃ.பனமைடு கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5SO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$

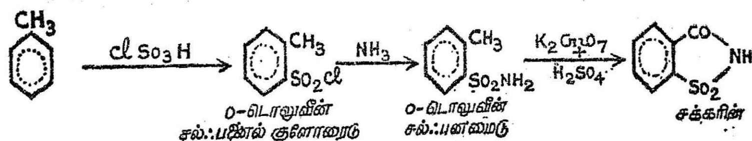
பென்சீன் சல்.ஃ.பனமைடு

சல்.ஃ.பனமைடுகள் படிக திண்மங்களாக விருப்பதால் சேர்மங்களை கண்டுபிடிக்க உதவுகிறது.

32-3. (b) சக்கரின் (Saccharin)

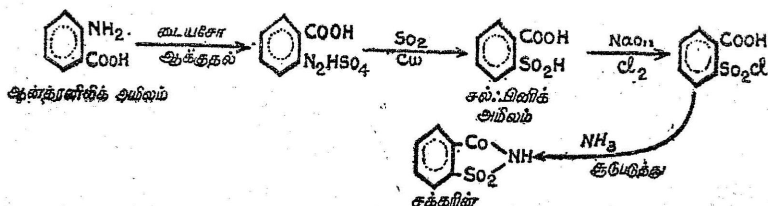
இதன் வேதியியல் பெயர் O-சல்.ஃ.போ பென்சாயிக் இமைடுவாகும். இது ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 224°C சரக்கரையை விட 550 தடவை இனிப்பானது. நீரில் கரையாது சோடியம் உப்பு நீரில் கரையும் அதுவே இனிப்புக்காக பயன்படுத்தப்படுகிறது.

(i) O-டொலுவீன் சல்.ஃ.பனைமைடுவை டைகுரோமேட்டு—சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சக்கரின் விளைகிறது.



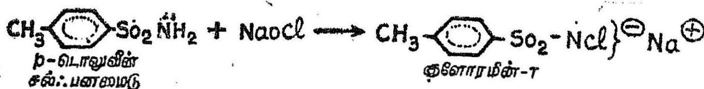
பர்மாங்கனேட்டு கரைசலாலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யலாம். டொலுவீனை குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்யும் பொழுது O-டொலுவீன் சல்ஃபனில் குளோரைடுவையும், *p*-டொலுவீன் சல்ஃபனில் குளோரைடுவும கிடைக்கின்றன. O-ஐசோமரை மாத்திரம் பிரித்து மேற்கண்ட வினைக்கு உள்ளாக்கவேண்டும்.

(ii) ஆன்த்ரனிலிக் அமிலத்திலிருந்து டையசோ உப்பை பெற்று, நீர்ம சல்ஃபர் டை ஆக்சைடுவுடன் காப்பர் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் சல்ஃபினிக் அமில வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது. சல்ஃபினிக் அமிலம் குளோரினுடன் காரக்கரைசலில் வினைபுரிந்து சல்ஃபோனைல் குளோரைடுவை தருகிறது. இதை அமோனியாவுடன் சூடுபடுத்தினால் சக்கரின் விளைகிறது.



32-3 (c) குளோரமின்-T (Chloramine-T)

சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டு கரைசலை *p*-டொலுவீன் சல்ஃபனமைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் சோடியம் *p*-டொலுவீன் சல்ஃபான் குளோரமைடு கிடைக்கிறது. இதன் வியாபாரப் பெயர் குளோரமின்—T. பூச்சிக் கொள்ளியாகவும் நச்சுக் கொல்லியாகவும் பயன்படுகிறது. அமிலக்கரைசலிலிருக்கும் அதன் அடர்வை, பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலை அத்துடன் சேர்த்து வெளிவரும் அயோடினை தரம்பார்த்து கண்டுபிடிக்கலாம். குளோரமின்—Tயை சோதனைசாலையில் ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்தைக் கொடுக்க பயன்படுத்துகிறார்கள்.

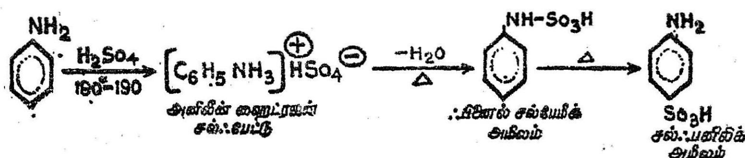


p-டொலுவீன் சல்.'.பனமைடுவை அதிக அளவு சோடியம் ஹைப்போ குளோரைட்டு கரைசலுடன் வினைபுரியச்செய்தால் டை குளோரமின்—T கிடைக்கிறது. இதன் வாய்பாடு-p-டொலுவீன் சல்.'.பனமைடு.



32-4. சல்.'.பனிலிக் அமிலமும் சல்.'.பனிலமைடுவும்

சல்.'.பனிலிக் அமிலமென்பது p-அமினோ பென்சீன் சல்.'.பானிக் அமிலமாகும். அனிலீனை சல்.'.பூரிக் அமிலத்துடன் 180°—190°ல் 5 மணி நேரம் சூடுபடுத்தினால் முதலில் அனிலீன் ஹைட்ரஜன் சல்.'.பேட்டு விளைந்து பிறகு .'.பினைல் சல்பேமிக் அமிலத்தின் (phenyl sulphamic acid)வழியாக சல்.'.பனிலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



பண்புகள்

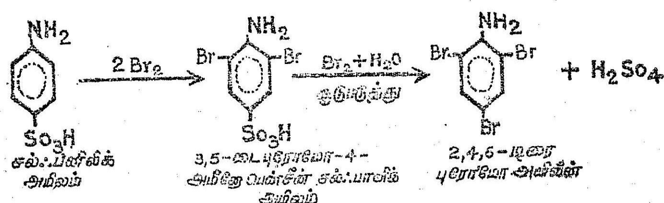
அதிக அமிலத்தன்மையையுடையது. காரத்துடன் உப்புவைக் கொடுக்கும். அமிலத்துடன் உப்புவை கொடுக்காது. அது ஒரு பழுப்பு நிற திண்மம் இன்னிறம் காற்றினாலான ஆக்சிஜனேற்றத்தினாலானது. உள் உப்புவான ஸ்விட்டர் அயனி (Zwitter ion)யில் இருப்பதாகக் தெரிகிறது. இதனால் சுலபமாக



சல்.'.பனிலிக் அமிலத்தின்
உள் உப்பு

அசெட்டைல் ஏற்றம் செய்யமுடியவில்லை. ஆனால் சல்ஃபானிலிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்புவை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டைல் ஏற்றம் நடைபெறுகிறது.

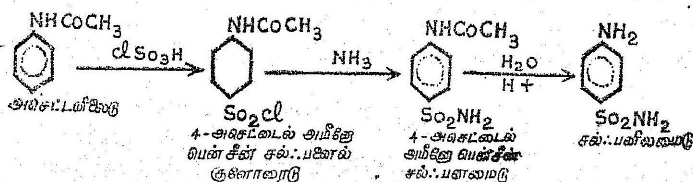
சல்ஃபானிலிக் அமிலத்தை வேண்டிய அளவு புரோமினுடன் வினைபுரியச்செய்தால் 3.5–டை புரோமோ—4—அமீனோ பென்சின் சல்ஃபானிக் அமிலம் விளைகிறது. அதிக அளவு புரோமினுடன் சூடுபடுத்தினால் 2,4,6-டிரை புரோமோ அனிலீன் விளைகிறது.



சல்ஃபனிலமைடு (Sulphanilamide)

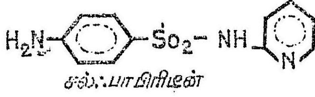
ஒரு மோல் அசெட்டனிலைடுவை ஐந்து மோல்கள் குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் 4-அசெட்டைல் அமீனோ பென்சீன் சல்ஃபனைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது. இதை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் அமைடு விளைகிறது. இப்பொழுது சேர்மத்தில் இரண்டு அமில அமைடு தொகுதிகளிருக்கின்றன.

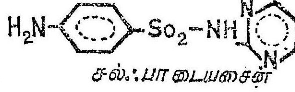
ஒன்று CH_3CONHR மற்றொன்று $RSO_2 \cdot NH_2$. நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சுமார் 30 நிமிடங்கள் கொதிக்க வைத்தால் கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தின் அமைடு நீராற்பகுக்கப் படுகிறது. சல்ஃபனிலமைடு விளைகிறது.

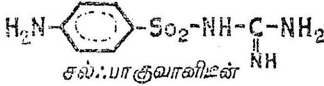


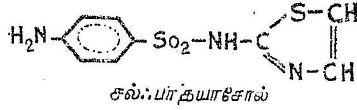
சல்ஃபனிலமைடு ஸ்டெரிப்ட்டோ காக்கை என்ற நச்சுவை கொல்லும் சக்தி வாய்ந்ததாகும். இந்த எதிர்ஸ்டெரிப்ட்டோ

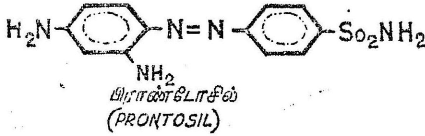
காக்கை (antistreptococcic) பண்பைப் பெற்றிருக்கும் மற்ற சல் .ஃ.பாமருந்துகள் கீழ் வருமாறு.











வினாக்கள்

(1) பென்சீன் சல்.ஃ.பானிக் அமிலத்தை தயாரிப்பது எப்படி?

(2) பென்சீன் சல்.ஃ.பானிக் அமிலத்தின் தொகுப்பு முறைக்கான பயன்களை கூறுக :—OH,—CN,—Cl தொகுதிகளால் பதிலீடு செய்வது எப்படி?

(3) பென்சீன் சல்.ஃ.பனைல் குளோரைடுவை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் முக்கிய விதிகளைக் கூறு.

(4) சல்.ஃ.பானேற்றத்தின் வழிமுறை என்ன?

(5) கீழ்க்கண்டவைகளைப் பற்றி குறிப்பு எழுதுக.

a) சக்கரின் b) குளோரமின்-T. c) சல்.ஃ.பனிலமைடு

33. ஃபீனுல்கள்

(PHENOLS)

பென்சீனிலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுக்களை ஹைட்ராக்சில் தொகுதியால் பதிலீடு செய்தால் ∴பீனுலில் மானேஹைட்ரிக் கிடைக்கிறது. ∴பீனுலில் மானே ஹைட்ரிக் ∴பீனுல். டை ஹைட்ரிக் ∴பீனுல், டிரை ஹைட்ரிக்∴பினுல் என்று உண்டு. இவை முறையே ஒரு ஹைட்ராக்சி. இரண்டு ஹைட்ராக்சி, மூன்று ஹைட்ராக்சி தொகுதியால் ஏற்பட்டபதிலீடானவை. இவைகள் ஆல்கஹாலை ஒத்த அமைப்பை உடையவை.

33-1. *மானே ஹைட்ரிக் ∴பினுல்*

முக்கியமானவை (a) ∴பீனுலும் (b) கிரசாலும் ஆகும்.

33-1. (a) *∴பீனுல்* (phenol)

இது மானே ஹைட்ரிக் ∴பீனுலுக்கு எடுத்துக்காட்டாகும்.

தயாரிப்பு

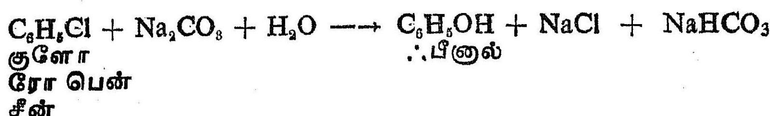
(i) *நிலக்கரிதாரிலிருந்து*

170°Cலிருந்கு 230°C வரை வடியும் நடு பின்னத்தில் 25-40% பீனுலும் கிரசாலும் இருக்கின்றன. இது ∴நாத்தலீன், டொலுவீன், சைலீன் முதலியவைகளும் கலந்திருக்கின்றன. இதை மறிபடியும் பின்னக்காய்ச்சி வடித்தலுக்கு உட்படுத்தினுல் 170°Cலிருந்து 205°C வரை வடியும் பின்னம் ∴பீனுல், நாப்த் தலீன் முதலியவை கலந்ததாகும். குளிரவிட்டால் ∴நாத்த லீன்யாவும் படிகின்றது. இதை மைய விலக்கு விசைபொறியால் நீக்கிவிட்டு மூலக்கரைசலை நீர்த்த சல்∴பூரிக் அமிலத்தால் முதலில் கழுவினுல் காரங்கள்யாவும் நீக்கப்படுகின்றன. பிறகு 10% NaOH கரைசலுடன் குலுக்கினுல் ∴பினுல் அதில் கரை

கிறது. கரைசலைப்பிரித்து சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனாவது CO_2 வாயுவுடனாவது வினைபுரிவித்தால் ஃபீனால் கிடைக்கிறது. ஃபீனாலைநீரால் கழுவி மறுபடியும் காய்ச்சி வடிக்கவேண்டும். 181-182°C வடிவது தூய ஃபீனாலாகும். குளிர வைத்து படிக மாக்கினால் ஃபீனால் படிகமாகி படிகிறது.

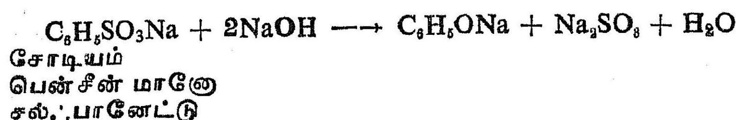
(ii) *குளோரோ பென்சீனிலிருந்து* (டோமுறை)

குளோரோ பென்சீனை 10%Na_2CO_3 கரைசலுடன் 200 வா. ம. அ.வில் 320°Cல் காப்பர் குடுவையில் காய்ச்சினால் 100% விளைச்சலில் ஃபீனால் விளைகிறது. இதற்கு டோமுறை (Dow process)எனப்பெயர். காப்பர் வினைவேகமாற்றியாகவிருக்கிறது.



$$C_6H_5Cl + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl + NaHCO_3$$

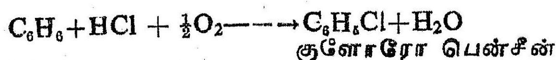
(iii) சோடியம் பென்சீன் மானோ சல்ஃபானேட்டுவை 80% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் 320°—350C°ல் சூடுபடுத்தினால் சோடியம் ஃபினேட்டுவும் சோடிசம் சல்ஃபைட்டுவும் கிடைக்கின்றன.



$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

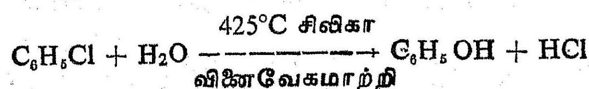
iv) *ராச்சிக் முறை* (Raschig process)

முதலில் பென்சீன் 17% நீரிய HClம் காற்றும் சேர்ந்த சேர்க்கையால் 230°Cல் அதிக அழுத்தத்தில் வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் குளோரினேற்றம் செய்யப்படுகிறது. இவ்வினையில் 10% விளைச்சலில் குளோரோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_6 + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + H_2O$$

குளோரோ பென்சீனை பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலால்பிரித்து சிலிகா வினைவேக மாற்றியின் உதவியால் நீராற் பகுத்தால் ஃபீனால் கிடைக்கிறது. வினை நடக்கும் வெப்பநிலை 425°C

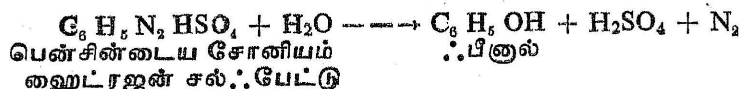


$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow[\text{வினைவேகமாற்றி}]{425^\circ C \text{ சிலிகா}} C_6H_5OH + HCl$$

முதல் வினையில் ஈடுபட்ட ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் இரண்டாவது வினையில் வெளிவிடப்படுகிறது.

(v) *டையசோனியம் உப்பிலிருந்து*

அனிலீன் நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலக் கரைசலில் டையசோ ஆக்கவேண்டும். பென்சீன் டையசோனியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு விளைகிறது. இதன் நீர் கரைசலை 50-60°Cல் சூடுபடுத்தி நீராற் பகுத்தால் ஃபீனால் விளையும்.

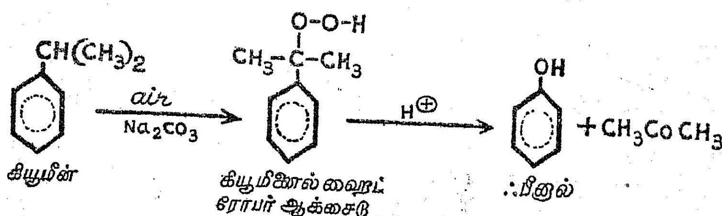


$$C_6H_5N_2HSO_4 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + H_2SO_4 + N_2$$

பென்சின்டையசோனியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டு — ஃபீனால்

(vi) *கியூமினிலிருந்து*

கியூமீனை வாயு மண்டல காற்றின் உதவியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கியூமினைல் ஹைட்ரோ பர் ஆக்சைடு விளைகிறது. அமில வினைவேக மாற்றி இந்த காரத் தன்மையுள்ள பர் ஆக்சைடுவை ஃபீனாலாகவும் அசெட்டோனாகவும் மாற்றுகிறது.

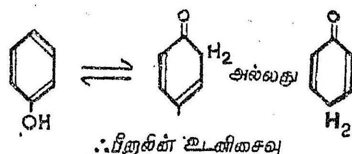


இது ஒரு நவீன முறை

பண்புகள்

ஃபீனால் ஒரு நிறமற்ற திண்மம். உருகுநிலை 41°C. கொதிநிலை 182°C. நீரில் அறை வெப்ப நிலையில் 8% வரை கரையும். ஃபீனாலில் நீர் 27% வரை கரையும். அதனுடைய அயனியாதல் மாறிலி 1×10^{-10} ஆகும். கார்பானிக் அமிலத்தை விட ($K_a = 4.3 \times 10^{-7}$) குறைந்த வீரியமுள்ள அமிலம். பென்சின் வளையம் தெவிட்டாத நிலையிலிருப்பதால் ($-CH_2-CO-$) என்ற கீட்டோ வடிவமும் ($-CH=\overset{|}{C}-OH$) என்ற ஈனால் வடிவமும் இயங்கு சம நிலையிலிருப்பதாகக் கொள்ளலாம். ஆனால் ஈனால் வடிவம்

மாத்திரம் இருப்பதாகவே அதன் வினைகள் அமைந்திருக்கின்றன. பல்ஹைட்ரிக் ∴பீனுல்கள் கீட்டோ வடிவத்திலிருப்பதற்கு தகுந்த ருசு இருக்கிறது. ∴புளோரோ குளுசினுல் (Phloro glucinol) என்ற டிரை ஹைட்ரிக் ∴பீனுல் கீட்டோ வடிவத்தில் டிரை ஆக்சைமுவைத் தருகிறது.



∴பீனுலின் உடனிசைவு

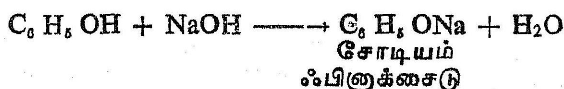
வினைகள்

வினைகள் இருவிதமாக பிரிக்கலாம் (i) ஹைட்ராக்சில் தொகுதிக்குரியது. (ii) பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு.

ஹைட்ராக்சில் தொகுதியின் வினைகள் :-

(i) *உலோக உப்பு உண்டாதல்*

ஃபீனுல் சோடியம் பைகார்பனேட்டுவில் கரைவதில்லை. சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசல் அல்லது நீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் சுலபமாகக் கரையும்.



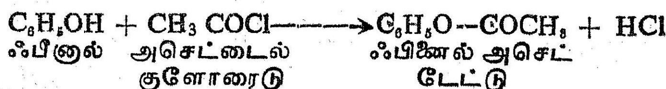
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

சோடியம் ஃபினுக்சைடு

(ii) *எஸ்ட்டர் உண்டாதல்*

ஃபீனுல் அமில குளோரைடு அல்லது அமில நீரிலியுடன் எஸ்ட்டரை விளைவிக்கிறது. ஆல்கஹாலுடன் நடக்கும் வினையைவிட மெதுவாக நடைபெறுகிறது.

ஃபீனுலை அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்தால் எஸ்ட்டர் உண்டாகாது.



$$C_6H_5OH + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5O\text{--}COCH_3 + HCl$$

ஃபீனுல்   அசெட்டைல் குளோரைடு   ஃபினைல் அசெட்டேட்டு

ஃபீனுலின் எஸ்ட்டர்களை நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் நைட்ரோ பென்சீன் - போன்ற மந்த கரைப்பானில் வைத்து சூடுபடுத்தினுல் ஃபிரைஸ் அமைப்பு மாற்றத்தால்

(Fries rearrangement) ஹைட்ராக்சி கீட்டோன்கள் கிடைக்கின்றன.

m-கிரசைல் அசெட்டேட்டு ($OCOCH_3$, CH_3) $\xrightarrow{AlCl_3\ 25°C}$ 4-ஹைட்ராக்சி-2-மெத்தில் அசெட்டோஃபிேனான் (OH, CH_3, $COCH_3$)

m-கிரசைல் அசெட்டேட்டு $\xrightarrow{AlCl_3\ 165°C}$ 2-ஹைட்ராக்சி-4-மெத்தில் அசெட்டோஃபிேனான் (OH, CH_3CO, CH_3)

(iii) ஈதர் உண்டாதல் :-

சோடியம் ஃபினேட்டுவை அல்க்கைல் ஹாலைடு அல்லது சல்ஃபேட்டுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஈதர் விளைகிறது.

$$C_6H_5ONa + C_2H_5I \longrightarrow C_6H_5OC_2H_5 + NaI$$

ஃபெனிட்டோல்
(Phenetole)

$$2C_6H_5ONa + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4$$

அனிசோல்
(anisole)

வியாபார முறையில் ஈதரை தயாரிக்க ஃபீனால் ஆவியையும் ஆல்கஹால் ஆவியையும் 400°Cக்கு சூடுபடுத்திய தோரியா மேல் செலுத்தினால் ஃபீனால் ஈதர் விளைகிறது. ஃபீனால் ஆவியைமாத்திரம் உருகிய $ZnCl_2$ மீது செலுத்தினால் டைஃபினைல் ஈதர் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5OH + CH_3OH \xrightarrow[\text{தோரியா}]{400°C} C_6H_5OCH_3$$

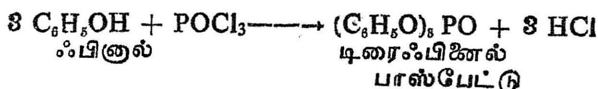
$$2\,C_6H_5OH \xrightarrow{\text{உருகிய } ZnCl} C_6H_5OC_6H_5 + H_2O$$

ஃபீனால் → டைஃபினைல் ஈதர்

(iv) டிரைஃபினைல் பாஸ்ஃபேட்டு விளைதல் :

பாஸ்பரஸ் ஹாலைடுகள் ஆல்கஹாலுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் ஹாலைடுகளை கொடுக்கின்றன. ஃபீனாலுடன் வினை

புரிந்து மிகக் குறைந்த அளவு ஃபினைல் குளோரைடுவைக் கொடுக்கிறது. அதிகஅளவில் விளைவது டிரை ஃபினைல் ஃபாஸ் பேட்டு செல்லுலாய்டுவுடன் பிளாஸ்ட்டிக் செய்ய பயன் படுத் தப்படுகிறது. பாஸ்பரஸ் ஆக்சிகுளோரைடுவுடனும் ஃபினைல் வினைபுரிந்து இதே பொருள்களைக் கொடுக்கிறது.



$$3\ C_6H_5OH + POCl_3 \longrightarrow (C_6H_5O)_3PO + 3\ HCl$$

ஃபினல் — டிரைஃபினைல் பாஸ்பேட்டு

(v) தயோஃபினல் விளைதல்

பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா சல்ஃபைடுவுடன் ஃபினல் வினை புரிந்து தயோஃபீனலைக் கொடுக்கிறது.



$$5\ C_2H_5OH + P_2S_5 \longrightarrow 5\ C_2H_5SH + P_2O_5$$

தயோஃபீனல்

தயோஃபீனல் காரத்துடன் உப்புவைத் தருகிறது. ஆக்சிஜ னேற்றத்தால் சல்ஃபானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

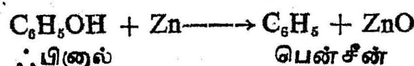
(vi) ஆக்சிஜனேற்றம்

ஃபீனலை ஃபெர்ரிக் குளோரைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சிகப்பு நிறம் தோன்றுகிறது. இதை குறிப்பிட்ட வேதி சமன் பாட்டால் விளக்குதல் இயலாது.

ஃபீனலை ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவின் நீர்த்தக் கரைச லால், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சிறிய அளவில் கேட்டிக்கால் (Catechol), ஹைட்ரோ குவினோன், பைரோகேல்லால், குயி னோன் முதலியவை கிடைக்கின்றன.

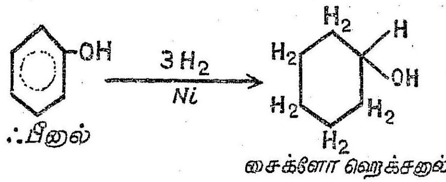
(vii) ஒடுக்கம்

ஃபீனல் ஆவியை காய்ச்சிய சின்க் சிறுமணிகள் மீது செலுத்தினல் ஒடுக்கப்பட்டு பென்சீனை கொடுக்கிறது. ஃபீனலை ஹைட்ரஜன் உதவியால் அதிக அழுத்தத்தில் நிக்கல் வினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கினல் ஹெக்சா ஹைட்ரோ ஃபீனல் (hexahydrophenol) விளைகிறது. இதன் மற்ரெரு பெயர் சைக்ளோ ஹெக்சனல்.



$$C_6H_5OH + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

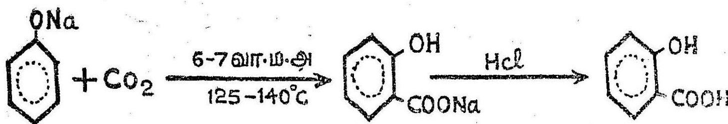
ஃபினல் — பென்சீன்



(viii) சாலிசிலிக் அமிலம் விளைதல்

(அ) கோல்ப் (kolbu) முறை:

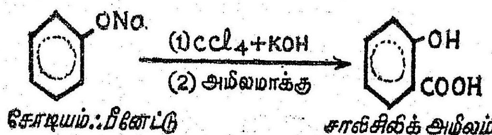
சோடியம் ஃபினேட்டை 125-140°Cல் கார்பன் டை ஆக்சைடுவுடன் 6 அல்லது 7 வா. ம. அ. வில் சூடுபடுத்தினால் சாலிசிலித் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது. இதை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவித்து சாலிசிலிக்



அமிலம் பெறப்படுகிறது. சோடியம் ∴பினேட்டுக்குபதில் பொட்டாசியம் ∴பினேட்டை பயன்படுத்தினால் p-ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

ரீமர்-டிமன் வினை (Reimer Tieman reaction)

சோடியம் ∴பீனாக்சைடுவையும் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவையும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவையும் சேர்த்து 60-70°C வெப்பநிலையில் 2 மணி நேரம் ஆவி மீள் கொதிப்புக்கு உட்படுத்தினால் சாலிசிலிக் அமிலம்விளைகிறது. கார்பன் டைட்ரா குளோரைடுவுக்கு பதில் குளோரோ ∴பார்மை பயன் படுத்தினால் சாலிசிலிக் ஆல்டிஹைடு விளைகிறது.

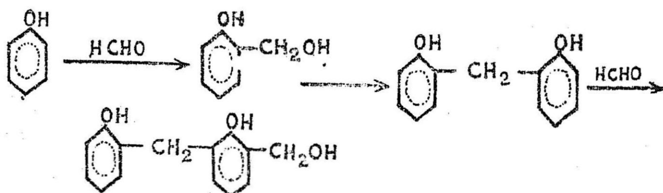


(ix) குளோரனில் (Chloranil), $C_6 Cl_4O_2$.

.·.பீனுல், பொட்டாசியம் குளோரேட்டு, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலம் இம்மூன்றையும் சூடுபடுத்தினுல் குளோரனில் கிடைக்கிறது.

(x) பேக்கலைட் (Bakelite)

.·.பினுலை .·.பார்மலினுடன் அமில அல்லது கார வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினுல் பேக்கலைட் என்ற பிளாஸ்ட்டிக் கிடைக்கிறது.



இம்மாதிரி நீண்டுக்கொண்டேபோகும் பலபடியே பேக்கலைட் ஆகும்

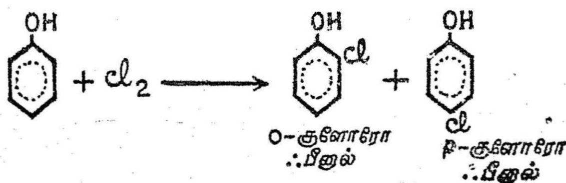
மேற்காட்டிய சுருக்கவினை இரண்டு படிகளை மாத்திரம் காட்டுகிறது. p-இடத்தின் சேர்க்கையாலும் பலபடி உடன் தோன்றும்.

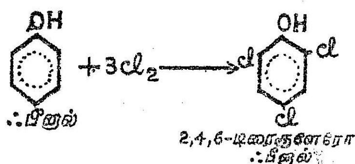
.:பீனுலின் பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீடு வினைகள் :-

(i) ஹாலஜன்பதிலீட்டு .:பீனுல்

ஹைட்ராக்சில் தொகுதி எலெக்ட்ரான் கொடுப்பியாதலால் பென்சீன் வளையம் கிளர்வுற்று சுலபமாக பதிலீட்டு வினையில் .:பீனுல் ஈடுபடுகிறது.

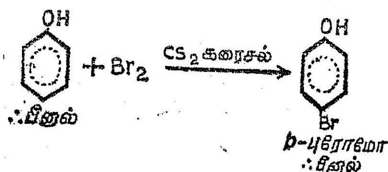
குளோரினை ஃபீனுல் வழியாக செலுத்தினுல் சுலபமாக O-குளோரோ .·.பீனுலும், p- குளோரோ ஃபீனுலும் கிடைக்கின்றன. இவ்விரண்டையும் சுலபமாக பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் பிரிக்கலாம். அதிக அளவு குளோரினை சேர்த்தால் 2,4,6, —டிரைகுளோரோ .·.பீனுல் கிடைக்கிறது.





ஃபீனலுடன் புரோமின் நீரை சேர்த்தால் 2, 4, 6,— டிரை புரோமோ ஃபீனல் விளைகிறது. இதை நிறுத்து எடையை கண்டு பிடித்து அதிலிருந்து ஃபீனலை நிர்ணயிக்கலாம். தேவைக்கு மேலுள்ள புரோமினை தரம் பார்த்தல் மூலம் கண்டு பிடித்தும் ஃபீனலை நிர்ணயிக்கலாம். மிக அதிக அளவில் புரோமின் இருந்தால் டெட்ரா புரோமோ ஃபீனல் வழிபொருள் கிடைக்கிறது. இதை தவிர்க்க வேண்டும்.

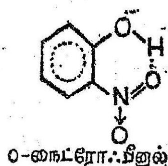
கார்பன்டை சல்ஃபைடு கரைசலில் ஃபீனல் புரோமினுடன் வினைபுரிந்து p-புரோமோ ஃபீனலைத் தருகிறது.



ஃபீனலை குளோரினுடன் வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் பென்ட்டா குளோரோ ஃபீனல் கிடைக்கிறது.

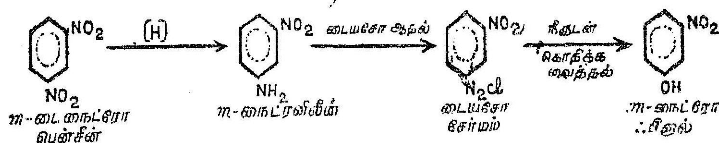
(ii) நைட்ரோ ஃபீனல்

அடர் நைட்ரிக் அமிலம் ஃபீனலை கருப்புப் பிசினாக மாற்றுகிறது. நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் சாதாரண வெப்ப நிலையில் O-நைட்ரோ ஃபீனலையும், p-நைட்ரோ ஃபீனலையும் கொடுக்கிறது. O-சேர்மம் நீரில் சொற்பமாக கரையும் ஹைட்ரஜன் பாலம் இருப்பதால் குறைந்த உருகுநிலையையுடையது. நீராவியில் அதிகமாக ஆவியாகி வடிகிறது. ஆகையால் இரண்டையும் சுலபமாக பிரிக்கலாம்.



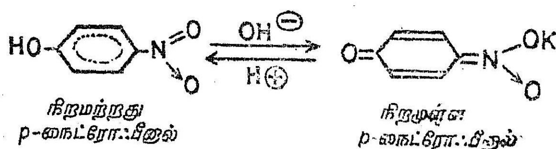
o-நைட்ரோ ஃபீனல்

m–நைட்ரோ.ˑ.பீனுலை கீழ்க்கண்ட முறையில் தயாரிக்கலாம். *m*–நைட்ரோபென்சீனை அமோனியம் சல்.ˑ.பைடுவால் ஒடுக்கினுல் *m*–நைட்ரனிலீன் கிடைக்கிறது. இதை டையசோ ஆக்சி நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் *m*–நைட்ரோ.ˑ.பீனுல் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

O-நைட்ரோ .ˑ.பீனுலின் உருகுநிலை 45°C. *m*-நைட்ரோ .ˑ.பீனுலின் உருகுநிலை 96°C. *p*-நைட்ரோ .ˑ.பீனுலின் உருகுநிலை 114°C. *p*-சேர்மம் காரக் கரைசலில் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. O-நைட்ரோ .ˑ.பீனுல் மஞ்சள் நிறமுடையது. *m*–, *p*-ஐசோமர்கள் வெள்ளை நிறமுடையவை.

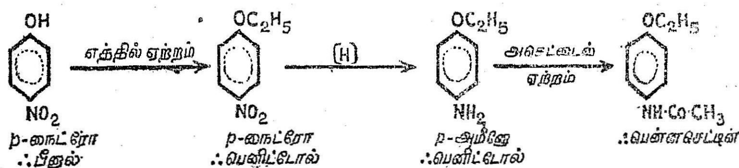


O-நைட்ரோ .ˑ.பீனுல் நீராவியில் சுலபமாக ஆவியாகும் தன்மையையுடையது. *p*-, *m*- ஐசோமர்கள் சுலபமாக நீரில் கரைபவை. நைட்ரோ தொகுதியிருப்பதால் .ˑ.பீனுலைவிட அமிலத்தன்மை அதிகமாகவுடையவை. ஒடுக்கினுல் நைட்ரோ .ˑ.பீனுல்கள் அமிடோ.ˑ.பீனுல்களை (amidophenol) கொடுக்கின்றன. இவைகள் நல்ல ஒளிப்பட விளக்கிகள் (photographic developers), ஹாலஜனேற்றம் செய்தால் O-,p- நைட்ரோ.ˑ.பீனுல்களின் நைட்ரோ தொகுதி நீக்கப்பட்டு 1, 3, 5-டிரை புரோமோ ˑ.பீனுல் விளைகிறது.

ஃபென்னசெட்டின் (Phenacedin)

இது p-நைட்ரோ .ˑ.பீனுலிலிருந்து கிடைக்கப் பெறுகிறது. p-நைட்ரோ .ˑ.பீனுலை எத்தில் ஏற்றம் செய்தால் p-நைட்ரோ ˑ.பெனிட்டோல் கிடைக்கிறது. இதை ஒடுக்கினுல் p-அமினோ

ஃபெனிட்டோல் அல்லது p-ஃபெனிட்டிடின் (p-phenetidine) விளைகிறது. p-பெனிட்டிடினின் வழிப்பொருள் ஃபென்னசெட்டின். எத்தில் ஏற்றம் செய்ய p-நைட்ரோ ஃபீனலை முதலில் சோடியம் உப்புவாக மாற்றிக்கொண்டு அதை எத்தில் குளோரைடு அல்லது அயோடைடுவுடன் அதிக அழுத்தத்தில் வினைபுரியச் செய்ய வேண்டும்.



2, 4, டைநைட்ரோ ஃபீனல்

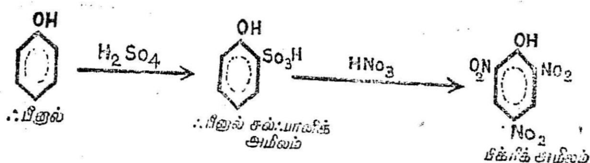
டைநைட்ரோ ஃபீனல்களில் ஆறு ஐசோமர்கள் உண்டு. இவைகளில் 2, 4-டைநைட்ரோ ஃபீனல் முக்கியமானது. ஃபீனலை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 2, 4-டை நைட்ரோ ஃபீனல் விளைகிறது. உருகுநிலை 114°C சுடுநீரிலிருந்து படிகமாக்கலாம். சாயங்கள் செய்ய பெரிதும் பயன் படுகிறது.

பிக்ரிக் அமிலம் 2, 4, 6, டிரைநைட்ரோ ஃபீனல்

பட்டு, தோல், இண்டிகோ, பிசின் முதலியவை அடர் நைட்ரிக் அமிலம் பட்டால் மஞ்சளாக மாறுவதற்கு பிக்ரிக் அமிலம் விளைவதே காரணமாகும்.

தயாரிப்பு

108 கி. ஃபீனலை 12 கி. அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் குடுவையில் கொதிக்க வைத்துப் பிறகு பனிக்கட்டி கலந்த நீரில் குளிர வைக்க வேண்டும். குளிர்ந்த பிறகு 12. க. செ. மீ. நீரையும் 35 க. செ. மீ. அடர் HNO_3 வையும் மெதுவாக கலக்கிக் கொண்டே சேர்க்க வேண்டும். பழுப்பு நிற வாயு வெளி வரும். வெளிவருவது நின்றதும் கலவையை நீர்த்தொட்டியின் மேல் வைத்து சுமார் $1\frac{1}{2}$ மணிநேரம் குலுக்கிக் கொண்டேயிருத்தல் வேண்டும். பிறகு 100 க. செ. மீ. குளிர்ந்த நீரில் இக்கலவையை மெதுவாகக் கொட்டி கலக்க வேண்டும். மஞ்சள் நிற பிக்ரிக் அமிலம் வெளிவருகிறது. வடிகட்டிப் பிரித்து நீரிய ஆல்கஹாலிலிருந்து படிகமாக்க வேண்டும்.



ஃபீனலை நேராக நைட்ரிக் அமில சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவை யால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிக்ரிக் அமிலத்துடன் பிசின் பொருள்கள் கிடைக்கின்றன. சல்ஃபானிக் தொகுதி புகுந்த பிறகு எலெக்ட்ரான் அடர்த்தி வளையத்தில் குறைந்து விடு கிறது. ஆகையால் ஆக்சிஜனேற்றம் குறைவுற்று பிசின் பொருள்கள் முதலாவது முறையில் விளைவதில்லை.

2, 4, 6, டிரை நைட்ரோ குளோரோ பென்சீன் (பிக்ரைல் குளோரைடு) சுலபமாக நீராற்பகுக்கப்பட்டு (Na_2CO_3 கரைசலே போதுமானது) பிக்ரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

பண்புகள்

பிக்ரிக் அமிலம் ஒரு மஞ்சள் நிற திண்மமாகும். உருகுநிலை 122°C மிகவும் கசப்பானது. சுடுநீரில் சுலபமாக கரையும். குளிர்ந்த நீரில் மிக மெதுவாகவே கரையும். ஆல்கஹால், ஈதர், பென்சீன் முதலியவைகளில் சுலபமாக கரைகிறது. கரைசல் நீரில் மஞ்சள் நிறமாகவிருந்தாலும், குறை செறிவு பெட்ரோலி யத்தில் நிறமற்ற நிலையில் இருக்கிறது. அதன் அயனியாதல் மாறிலி $K_a = 4.2 + 10^{-1}$. PCl_5 அத்துடன் வினைபுரிந்து பிக்ரைல் குளோரைடு $[C_6H_2(NO_2)_3Cl]$ வைத்தருகிறது. இதை நீராற் பகுத் தால் திருப்பி பிக்ரிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. பிக்ரிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது. பிக்ரிக் அமிலம் அமோனியா வுடன் வினைபுரிந்து பிக்ரமைடு அல்லது டிரை நைட்ரோ அனி லீனை $[C_6H_2(NO_2)_3NH_2]$ த் தருகிறது. பிக்ரிக் அமிலத்துடன் KCN கரைசலைச் சேர்த்து சூடு செய்தால் சிவப்பு நிறமான ஐசோபர்ப் பூரிக் அமிலம் (isopurpuric acid) விளைகிறது.

தூண்டி வெடி (detonator) யால் சுலபமாக வேடிக்கச் செய்யலாம். தனியாக சூடுபடுத்தினால் உருகி சிதையும் 1% நீர்க்கரைசலை வெந்த புண்ணுக்கு மருந்தாக பயன் படுத்துகிறார் கள். விஷத்தன்மையது. பிக்ரிக் அமிலம் முதல் சாயமாக முன் காலத்தில் பயன்படுத்தப் பட்டாலும் இப்பொழுது சாயமாக பயன்படுத்தப் படவில்லை.

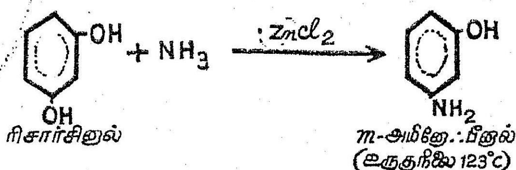
அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்கள், அமீன்கள் முதலியவை பிக்ரிக் அமிலத்துடன் கூட்டு சேர்மமாக பிக்ரேட்டைக் (picrate) கொடுக்கிறது. நாப்.:.த்தலீன் பிக்ரேட்டின் உருகுநிலை 149 °C ஆன்த்ரசீன் பிக்ரேட்டின் உருகுநிலை 138°C.

நைட்ரோ குளோரோ பார்ம் (CCl_3N_2)

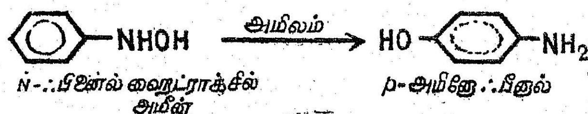
இதன் மற்ருெரு பெயர் குளோரோ பிக்ரின் (chloropicrin). கண்ணையும், மூக்கையும் பாதிக்கும் தன்மையது. இது ஒரு பூச்சி நாசினி. முதல் உலகயுத்தத்தில் விஷவாயுவாக பயன் படுத்தினர். பத்து லட்சம் மடங்கு காற்றில் ஒரு மடங்கு இருந் தாலும் கண்ணீரிலிருந்து நீர் சொட்டும் படி செய்ய போது மானது. குளோரோ.:.பார்ம் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து குளோரோ பிக்ரினைத் தரும். நைட்ரோ மீத்தேனை HClO உடனும் $CaCO_3$ உடனும் வினைபுரிய விட்டால் குளோரோபிக்ரின் கிடைக்கிறது. சோடியம் பிக்ரேட்டை விட பொட்டாசியம் பிக்ரேட்டு குறைந்த கரை திறனையுடையதா கையால் பொட்டாசியத்தை சோடியமிருக்கும் பொழுது கண்டுபிடிக்க பிக்ரிக் அமிலம் பயன்படுகிறது.

(iii) *அமீனோ .:.பீனால்கள்*

அந்தந்த நைட்ரோ .:.பீனாலை ஒடுக்கி அமீனோ .:.பீனாலைப் பெறலாம், m-அமீனோ .:.பீனால் மாத்திரம் ரிசார்சினாலையும் அமோனியாவையும் சின்க்குளோரைடு முன்னிலையில் சூடுபடுத் தினால் கிடைக்கிறது.

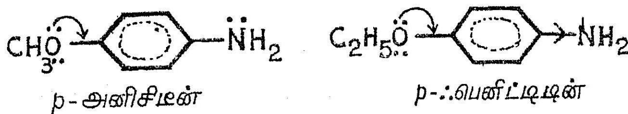


N-.:.பீனைல் ஹைட்ராக்சில் அமீன் அமிலத்தின் முன்னிலையில் அமைப்பு மாற்றத்தால் P-அமீனோ.:.பீனாலைக் கொடுக்கிறது.

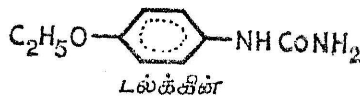


அமினோ ஃபீனால் அமிலத்தன்மையுமுடையது. காரத்தன்மையுமுடையது. ஆகையால் காரத்திலும் கரையும் அமிலத்திலும் கரையும். O—P—அமினோ ஃபீனால்கள் நல்ல ஒடுக்கும் காரணிகள். ஒளிப்படத்தை விளக்க பயன்படுத்துகிறார்கள்.

அனிசிடின், ஃபெனிட்டிடின் முதலியவை P-அமினோ ஃபீனாலின் ஈதர்களாகும். மெத்தாக்சி, எத்தாக்சி தொகுதிகள் எலெக்ட்ரான் வழங்கிகளாகவிருப்பதால் இச்சேர்மங்கள் அதிக காரத்தன்மையுடையவை. சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகின்றன.



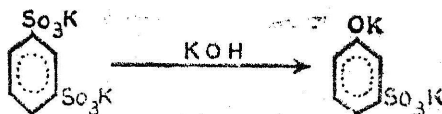
அசெட்டைல் P-ஃபெனிட்டிடினின் பெயர் ஃபெனசட்டின் ஆகும். டல்க்கின் (Dulcin) என்ற P-ஃபெனிட்டைல் யூரியா கரும்பு சர்க்கரையை விட 200 மடங்கு இனிப்புத் தன்மையை உடையது. P-ஃபெனிட்டிடினை யூரியாவுடன்



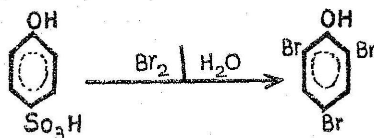
சேர்த்து காய்ச்சினால் இந்த சேர்மம் கிடைக்கிறது.

(iv) ஃபீனால் சல்ஃபானிக் அமிலங்கள்

ஃபீனாலை அடர் கந்தக அமிலத்துடன் வினைபுரிவித்தால் O-ஃபீனால் சல்ஃபானிக் அமிலமும் P-ஃபீனால் சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கின்றன. சாதாரண வெப்பநிலையில் O-சேர்மமும் 110°Cல் P-சேர்மமும் கிடைக்கின்றன. O-சேர்மத்தை சூடுபடுத்தினால் P-சேர்மம் கிடைக்கிறது. பென்சீன்-m-டைசல்ஃபானிக் அமிலத்தை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் சேர்த்து உருக்கினால் m-ஃபீனால் சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



ஹைட்ராக்சில் தொகுதிக்கு ஆர்த்தோ, பாரா இடங்களில் சல்.ஃபானிக் அமிலதொகுதியிருந்தால் அந்த தொகுதியை சுலபமாக ஹாலஜனால் பதிலீடு செய்யலாம். நீர்க்கரைசலிலுள்ள ஹாலஜனுடன் கொதிக்க வைத்தால் போதுமானது.



.ஃபீனாலின் பயன்கள்

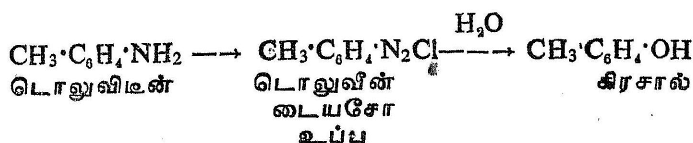
பூச்சி நாசினியாகவும் நச்சுக் கொல்லியாகவும் பயன்படுத் தலாம். பேக்கலைட், பிக்ரிக் அமிலம், அமிடோ .ஃபீனால்கள், சாலிசிலிக் அமிலம், .ஃபினால்ப்த்தாலின் முதலியவை செய்ய .ஃபீனால் பயன்படுகிறது. .ஃபீனாலை ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் சைக்ளோ ஹெக்சனால் கிடைக்கிறது. இது நைட்ரோ செல்லுலோஸ், ரப்பர் முதலியவைகளின் கரைப்பா னாகும். சைக்ளோ ஹெக்சனாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அடிப்பிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. அடிப்பிக் அமிலம் நைலான் செய்ய பயன்படுகிறது. பென்ட்டா குளோரோ .ஃபீனால் என்னும் சேர்மம் .ஃபீனாலை ஹாலஜன் ஏற்றம் செய்தால் கிடைக் கிறது. இது காளானை கொல்லும் தன்மையுடையதாகையால் மரச்சாமன்களை பாதுகாக்க பயன்படுத்துகிறார்கள்.

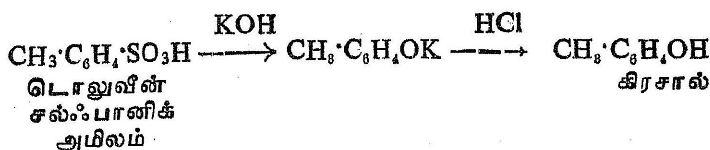
.ஃபீனாலை புரோமைடு-புரோமேட்டு கலவையுடன் ($KBrO_3$ $+5KBr$) வினை புரிவித்தால் 2, 4, 6,-டிரை புரோமோ .ஃபீனால் கிடைக்கிறது. எஞ்சிய கலவையை பொட்டாசியம் அயோ டைடு அமிலக் கலவையுடன் வினைபுரிவித்தால் அயோடின் வெளிவரும். அயோடினை அளவறி தயோ சல்.ஃபேட்டு கரை சலுடன் தரம்பார்த்து .ஃபீனாலின் அளவை அறியலாம். புரோமைடு புரோமேட்டு கலவையின் அடர்வை முதலிலேயே கண்டறிய வேண்டும்.

31-1. (b) *கிரசால்கள்* (Cresols) $CH_3C_6H_4OH$

நிலக்கரி தாரை காய்ச்சி வடித்தால் ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா கிரசால்கள் கிடைக்கின்றன. டொலுவிடீனை டையசோ வினைக்குட்படுத்தி கிரசாலைப் பெறலாம். சோடியம் டொலுவீன் சல்.ஃபானேட்டை காரத்துடன், சேர்த்து உருக்கினால் கிரசால்

விளைகிறது. மூன்று கிரசால்களின் (o-, m-, p-,) கலவையை டிரைகிரசால் (tricresol) அல்லது கிரசலிக் அமிலம் (cresylic acid) என்பர்.



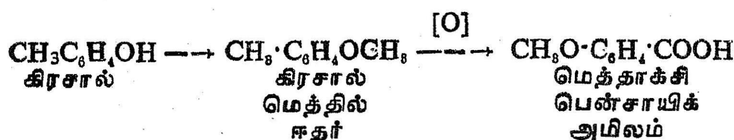


p-கிரசால் சிறுநீரில் புரதத்தின் சிதைவால் விளைகிறது.

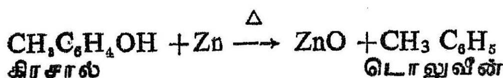
பண்புகள்

o-கிரசால், m-கிரசால், p-கிரசால் முதலியவைகளின் உருகுநிலை முறையே 31°C, 4°C., 36°C. கொதிநிலை முறையே 190°C, 202°C, 203°C. பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் m-, p-, ஐசோமர்களைப் பிரிக்க முடியாது. ஏனெனில் அவைகளின் கொதிநிலை சற்றேறக் குறைய ஒன்றாகவேயிருக்கிறது. ஃபீனால் மணத்தைப் பெற்றவை. ஃபீனாலை விடச் சற்றுக் குறைந்த அமிலத்தன்மையை உடையவை. நீரில் ஃபீனாலைவிடக் குறைவாகக் கரைபவை. சோப், பிசின் முதலியவை கலக்கப்பட்ட கிரசால்களின் கலவை பூச்சி நாசினியாக லைசால் (lysol), ஃபினைல் (Phenyle) என்ற பெயரில் பயன்படுகிறது. கிரசாலிலுள்ள அல்க்கைல் தொகுதி பூச்சிக் கொல்லிப் பண்பை அதிகரிக்கச் செய்கிறது. அல்க்கைல் தொகுதி நீண்டிருப்பின் பூச்சி நாசினிப் பண்பும் அதிகமாகவிருக்கும். n-ஹெக்சைல் ஃபீனால், ஃபீனாலை விட 500 மடங்கு அதிகச் சக்தி வாய்ந்தது.

குரோமிக் அமிலம் கிரசாலை முழுவதுமாகச் சிதைக்கிறது. ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை மெத்தில் ஏற்றம் செய்தோ, அல்லது அசெட்டைல் ஏற்றம் செய்தோ, காப்பாற்றி விட்டுப் பிறகு குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெத்தில் தொகுதி அமிலத் தொகுதியாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையும்.



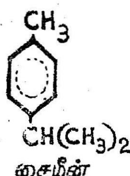
கிரசாலை சின்க் தூளுடன் சூடுபடுத்தினால் டொலுவீன்



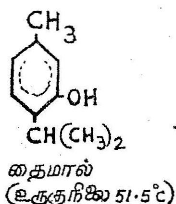
விளையும். ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் கிரசால்கள் நீல நிற கரைசல்களைக் கொடுக்கின்றன. கிரசால்-ஃபார்மால்டிஹைடு பலபடி செயற்கை அம்பராகப் (Amber) பயன்படுத்தப் படுகிறது. டைநைட்ரோ p-கிரசாலின் பொட்டாசியம் உப்புவே 'விக்டோரியா ஆரஞ்சு' (Victoria Orange) என்ற சாயமாகும். பாஸ்பரஸ் ஆக்சி குளோரைடும் கிரசாலும் சேர்ந்து டிரை கிரசைல் பாஸ்பேட்டு என்று பிளாஸ்டிக் குழைவுப் பொருளை (Plasticizer) கொடுக்கிறது. அதன் வாய்பாடு $[CH_3C_6H_4O]_3PO$, ஆகும்.

தைமாலும் கார்வக்ராலும் (Thymol and Carvacrol)

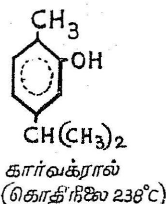
இவை இரண்டும் சைமீனிலிருந்து கிடைக்கப் பெற்ற ஃபீனால் சேர்மங்கள். ஃசைமீன் என்ற ஹைட்ரோ கார்பன் p-மெத்தில் ஐசோ புரொப்பைல் பென்சீன் ஆகும். தைமாலும் கார்வக்ராலும் பூச்சி நாசினிகள். இரண்டும் ஹைட்ராக்சி சைமீன்களே.



சைமீன்



தைமால் (உருகுநிலை 51·5°C)



கார்வக்ரால் (கொதிநிலை 238°C)

தைமால் ஓமத்திலிருந்து எடுக்கப்படும் எண்ணெயில் இருக்கிறது (சுமார் 40%). நிறமற்றது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடுவுடன் நிறத்தைக் கொடுக்காது, P_2O_5 உடன் சூடுபடுத்தினால் m-கிரசாலையும் புரொப்பிலீனையும் விளைவிக்கிறது. பற்பசை

யுடன் பயன்படுத்தப்படுகிறது. அதன் அயோடோ வழிப் பொருள் அரிஸ்ட்டால் (Aristol) ஆகும். இதை அயோடோ ஃபார்முக்குப் பதிலாகப் பயன்படுத்தலாம். இது ஒரு திண்மம்.

கார்வக்ரால் என்பது தைமாலின் ஐசோமர் ஆகும். சூடத்தையும் அயோடினையும் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் கார்வக்ரால் விளைகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. P_2O_5 உடன் காய்ச்சினால் o-கிரசாலையும் புரொப்பிலீனையும் தருகிறது. நச்சுக் கொல்லியாகப் பயன்படுகிறது. இது ஒரு நீர்மம்.

33-2. டை ஹைட்ரிக்ஃபீனால்

மூன்று ஐசோமர்கள் உண்டு. o-, m-, p-ஐசோமர்கள் முறையே கேட்டிக்கால் (Catechol), ரிசார்சினால் (Resarcinol), குயினால் (Quinol) ஆகும்.

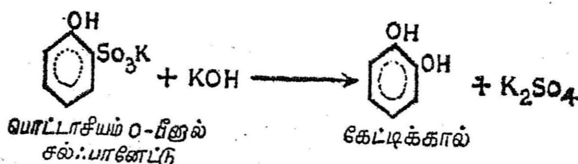
32-2. (a) *கேட்டிக்கால்* $C_6H_4(OH)_2$

கேட்டிக்காலின் மற்றொரு பெயர் பைரோ கேட்டிக்கால் (Pyrocatechol).

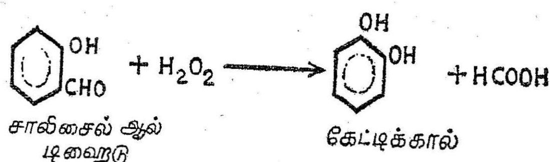
தயாரிப்பு

(i) காட்டிக்கு மரத்தின் (Acacia catechu) பிசினை உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் (dry distillation) கேட்டிக்கால் விளையும். அனேக பிசின்கள் காரத்துடன் சேர்த்து உருக்கினால் கேட்டிக்காலைக் கொடுக்கிறது.

(ii) o-ஃபீனால் சல்ஃபானிக் அமிலத்தைப் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து உருக்கினால் கேட்டிக்கால் விளைகிறது.



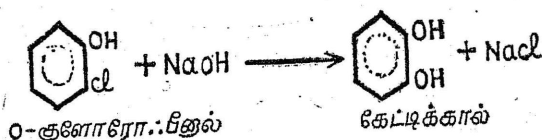
(iii) சாலிசைல் ஆல்டிஹைடுவை காரஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவுடன் 50°C வெப்பநிலையில் சூடுபடுத்தி ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கேட்டிக்கால் 70% விளைச்சலில் விளைகிறது.



(iv) பீச் மரத் தாரிலிருந்து கிடைக்கப் பெறும் குயக்கால் (guaiacol), ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவுடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் கேட்டிக்காலைக் கொடுக்கிறது. மெத்தில் தொகுதியைப் போக்க 48% HBr அல்லது அலுமினியம் குளோரைடுவை 210°Cல் பயன்படுத்தலாம்.



(v) o-குளோரோ ஃபீனாலை 20% NaOH கரைசலுடன் காப்பர் சல்ஃபேட்டு முன்னிலையில் 190°Cக்குச் சூடுபடுத்தினால் கேட்டிக்கால் விளைகிறது.



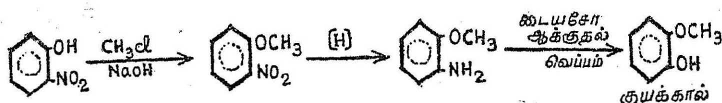
பண்புகள்

கேட்டிக்கால் நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகுநிலை 104°C. நீரில் அதிகமாகக் கரையும் .சுலபமாகப் பதங்கமாகும். காற்றில் கறுப்பாக மாறுகிறது. ஃபெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. சோடியம் பை கார்பனேட்டு கரைசலைச் சேர்த்தால் பச்சை நிறம் சிவப்பாக மாறும். இது o-டை ஹைட்ரிக் ஃபீனாலின் பொது வினை. சில்வர் ஆக்சைடு வால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து o-பென்சோ குயினோனைத் தருகிறது. சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலை ஒடுக்குகிறது. ஃபெஹ்லிங் கரைசலைச் சூடுபடுத்தினால் ஒடுக்கு கிறது. இவ்விரு வினைகளிலும் ஆல்டிஹைடு போல் நடந்து

கொள்ளுகிறது. அட்ரினலின் என்ற அல்க்கலாய்டுவைத் தொகுக்க கேட்டிக்காலைப் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

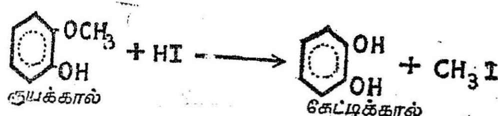
குயக்கால் (Guaicol)

இதன் வேதிப் பெயர் மெத்தில் கேட்டிக்கால். இது ஒரு ஃபீனுலிக் ஈதர். பீச் மரத் தாரிலிருந்து பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் முறையால் கிடைக்கப் பெறுகிறது. செயற்கை முறையில் o-நைட்ரோ ஃபீனுலிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு கிடைக்கப் பெறுகிறது.



பண்பும் பயனும்

திடப்பொருள். நறுமணமுள்ளது. உருகுநிலை 32°C. கொதிநிலை 205°C. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. ஹைட்ரோ அயோடிக் அமிலத்துடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்திஞல் கேட்டிக்கால் விளைகிறது.



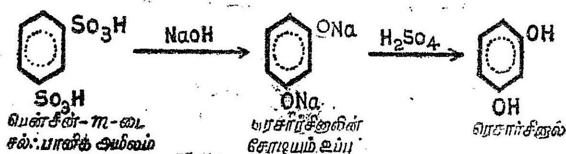
வானில்லின் தயாரிக்கக் குயக்கால் மூலப் பொருளாகப் பயன்படுகிறது. அதன் கார்பனேட்டும் சல்ஃபேட்டும் மருந்தாகப் பயன்படுகின்றன. முக்கியமாக அதனுடைய கார்பனேட்டு சிறுகுடலிலுள்ள நச்சுகளைக் கொல்லும் மருந்தாகப் பயன்படுகிறது.

33-2. (b) *ரெசார்சிஞல்* (Resorcinol)

இதன் வேதிப்பெயர் m-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீன்.

பென்சீன்-m-டை சல்ஃபானிக் அமிலத்தை NaOH உடன் 270°C-ல் எட்டு மணி நேரம் காய்ச்சிஞல் ரெசார்சிஞலின்

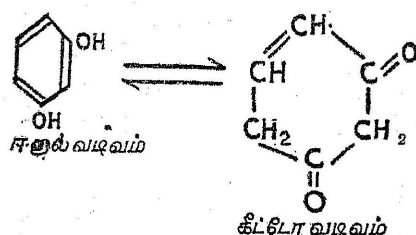
சோடியம் உப்புக் கிடைக்கிறது. இதை அமிலத்துடன் வினை புரிவித்தால் ரெசார்சினல் கிடைக்கிறது.



பென்சீன்-o-டைசல்ஃபானிக் அமிலத்தையும், பென்சீன் p-டை சல்ஃபானிக் அமிலத்தையும் இதே வினைக்குட்படுத்தினால் ரெசார்சினலே கிடைக்கிறது. உருகும் உயர் வெப்ப நிலையில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதி இடம் மாறுவதால் இம்மாதிரி வினை பொருள் கிடைக்கிறது.

பண்புகள்

நிறமற்ற ஊசிகளாகப் படிகிறது. உருகுநிலை 110°C. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். ஃபெர்ரிக் குளோரைடுக் கரைசலுடன் ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. சில்வர் நைட்ரேட்டுக் கரைசலின் அமோனியா கரைசலும், ஃபெஹ்லிங் கரைசலும் ரெசார்சினலால் ஒடுக்கப்படுகிறது.



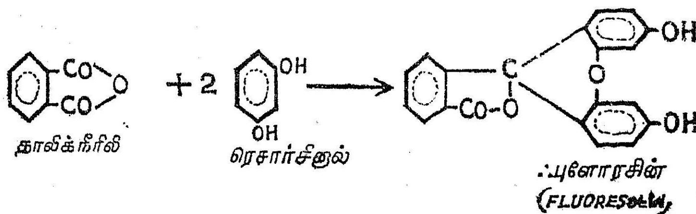
ரெசார்சினல் கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சம நிலையில் இருப்பதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. ஹைட்ராக்சி வடிவத்திற்கு ஒப்ப டை அசெட்டேட்டுவையும், டை எத்தில் ஈதரையும் கொடுக்கிறது. கீட்டோ வடிவத்திற்கு ஒப்ப பை-சல்ஃபைட்டு கூட்டுப் பொருளையும், ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினை புரிந்து டை ஆக்சைமுவையும் தருகிறது.

பொட்டாசியம் பை கார்பனேட்டுக் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் 2, 4-டை ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலத்தின் பொட்

டாசியம் உப்புக் கிடைக்கிறது. [$C_6H_3(OH)_2COOK$]. புரோமின் நீருடன் வினை புரிந்து டிரை புரோமோ ரிசார்சினுல் விளைகிறது. [$C_6HBr_3(OH)_2$] இந்த புரோமோ சேர்மத்தின் உருகுநிலை 112°C.

ஃபுளோரசின் வினை

ரெசார்சினுலையும் தாலிக் நீரிலியையும் சேர்த்து உருக்கினுல் ஃபுளோரசின் விளைகிறது. இதை அதிக அளவு நீர்த்த காரக் கரைசலுடன் கலந்தால் பச்சை நிற ஃபுளோரசின் நிறம் கிடைக்கும். இச்சோதனையை ரெசார்சினுலைக் கண்டுபிடிக்கவும், தாலிக் அமிலத்தையும், அதைப்போன்ற அமைப்பை யுடைய அமிலத்தையும் கண்டுபிடிக்கவும் பயன்படுத்தலாம்.



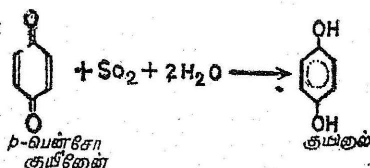
பயன்கள்

எக்ஸிமா என்ற சரும நோயைப் போக்க மருந்தாகப் பயன் படுகிறது. ஆசோசாயத்தையும், ஃபுளோரசின், இயோசின் என்ற சாயங்களையும் செய்யப் பயன்படுகிறது.

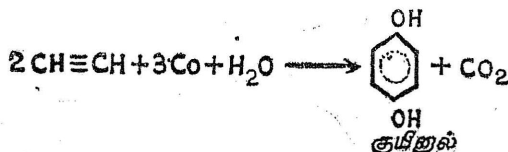
33-2. (c) குயினுல் (Quinol)

(i) குயினுல் என்பது p-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீன் அல்லது ஹைட்ரோ குயினேன் ஆகும். பேரிக்காய் இலையில் அர்புட்டின் என்ற குளுக்கோசைடு இருக்கிறது. அர்புட்டினை அமில நீராற்பகுப்புக்கு உட்படுத்தினுல் குயினுல் கிடைக்கிறது.

(ii) அனிலீனைக் குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் p-பென்சோ குயினேன் கிடைக்கிறது. இதை சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கி ஈதரால் சாறு இறக்கினுல் குயினுல் கிடைக்கிறது.



(iii) அசெட்டிலீன், கார்பன்மாேனாக்சைடு கலவையை கோபால்ட் கார்போனைல் வினைவேக மாற்றியின் மேல் செலுத்தினால் குயினால் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகுநிலை 169°C. பென்சீனில் மிக மிகச் சொற்பமாகக் கரையும். நீர், ஈதர், எத்தனால் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாகக் கரையும். காரக்கரைசல் காற்றால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து கறுப்பு நிறமாக மாறிவிடுகிறது. வீரிய ஆக்சிஜன் ஒடுக்கி. ஒளிப்பட துலக்கி. குயினாலைச் சாதாரண வெப்பநிலையில் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பகுதி ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பச்சை நிறப்படிகக் கூட்டுச் சேர்மமான குயின்ஹைட்ரோன் (quin-hydrone) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. குயினால் ஓர் ஆக்சிஜனேற்றத்தை எதிர்க்கும் (antioxidant) கரணியாகும். ரெசார்சினாலைப் போன்று கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலையைக் கொடுக்கிறது.

குயினாலை ஃபெர்ரிக் குளோரைடுக் கரைசலுடன் சேர்த்ததும் நிலையற்ற நீல நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. சூடுபடுத்தியதும் குயினோனாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. நச்சுக் கொல்லியாகப் பயன்படுகிறது.

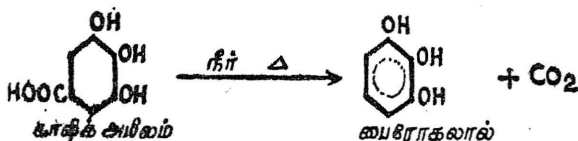
33-3 டிரை ஹைட்ரிக் ஃபீனால்

பைரோ கலால், ஃபுளோரோ குளுசினால், ஹைட்ராக்சிகுயினால் என்ற மூன்றும் டிரை ஹைட்ரிக் ஃபீனால்களாகும்.

33-3 (a) பைரோ கலால் (Pyrogallol)

பைரோ கால்லிக் அமிலம் என்றும் கூறலாம். கால்கொட்டையில் (gall nut) திண்ம அமிலமான காலிக் அமிலம் (gallic acid) இருக்கிறது. இதைச் சூடுபடுத்தினால் பைரோகலால் விளைகிறது.

பைரோகலாலின் டை மெத்தில் வழிப்பொருள் பீச் மரத் தாரிலிருக்கிறது. நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகுநிலை 132°C நீரில் சுலபமாகக் கரையும். ஈதரிலும் ஆல்கஹாலிலும் சுலப



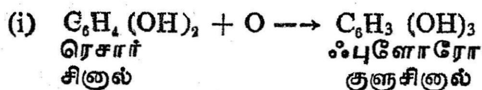
மாகக் கரைவதில்லை. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. பைரோகலாலின் காரக்கரைசல் வளிமண்டலத்தின் ஆக்சிஜனைச் சுலபமாக எடுத்துக் கொண்டு கறுப்பு நிறமாக மாறுகிறது. வாயுப் பகுப்பு முறையில் ஆக்சிஜனை நிர்ணயிக்க பைரோகலால் பயன்படுகிறது. சில்வர், தங்கம், மெர்குரி உப்புக்கரைசல்களிலிருந்து பைரோகலால் அந்தந்த உலோகத்தை வெளியேற்றுகிறது.

பயன்

ஒளிப் படத்தின் விளக்கியாகப் பயன்படுகிறது. மருந்து செய்யவும், சாயம் செய்யவும் பயன்படுகிறது.

33-3. (b) ஃபுளோரோகுளுசினுல் (Phloroglucinol)

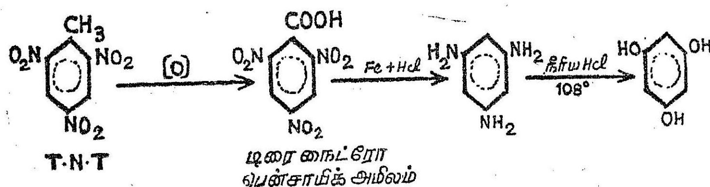
ஆப்பிள் மரப்பட்டையில் குளுக்கோசைடுவாகக் கிடைக்கிறது. குளுக்கோசைடுவின் பெயர் ஃபுளோரிசின் (phlorizin). ரெசார்சினுலை எடுத்துக் கொண்டு அதன் 6 மடங்கு எடையுள்ள NaOH உடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தி உருக்கினுல் வளி மண்டலத்திலுள்ள ஆக்சிஜனை எடுத்துக் கொண்டு ஃபுளோரோ குளுசினுலைத் தருகிறது.



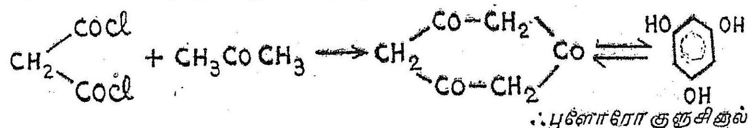
(i) $C_6H_4(OH)_2 + O \longrightarrow C_6H_3(OH)_3$

ரெசார்சினுல் → ஃபுளோரோ குளுசினுல்

(ii) டிரை நைட்ரோ டொலுவீனிலிருந்து தயாரிக்கலாம், குரோமிக் அமிலத்தால் T.N.T. யை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டிரை நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை இரும்பு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினுல் டிரை அமினே பென்சீன் விளைகிறது. இதை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் 108°C-ல் சூடுபடுத்தினுல் ஃபுளோரோ குளுசினுல் விளைகிறது.



(iii) அசெட்டோனும், மலோனைல் குளோரைடுவும் கால்சியம் கார்பனேட்டு முன்னிலையில் சுருக்க வினையில் ஈடுபட்டு ஃபுளோரோ குளுசினலைத் தருகிறது.



பண்புகள்

உருகுநிலை 218°C. இரு மூலக்கூறு நீருடன் சேர்ந்து படிகமாகிறது. நீரில் அதிகமாகக் கரைகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் நீல ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. ஃபெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குகிறது. காரக்கரைசலில் ஆக்சிஜனை எடுத்துக் கொண்டு பழுப்பு நிறமாக மாறுகிறது. கீட்டோன் வினைகளையும் ஈனல் வினைகளையும் ஒருங்கே கொடுப்பதால் கீட்டோ-ஈனல் இயங்கு சமநிலை இருப்பதாகக் கருதப்படுகிறது.

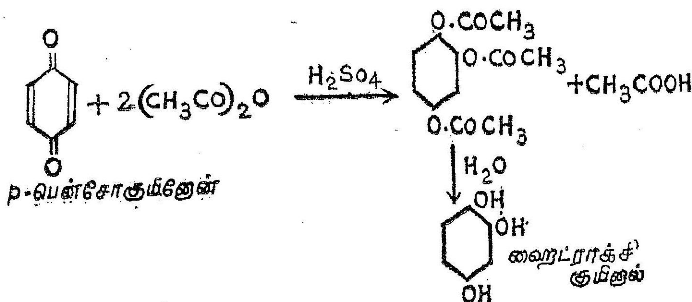
அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் டிரை அசெட்டைல் வழிப்பொருளையும், டையசோ மீத்தேனுடன் டிரை மெத்தில் ஈதரையும் கொடுக்கிறது, இவ்விரு வினைகளும் ஹைட்ராக்சில் தொகுதிகளிருப்பதைக் காட்டுகின்றன. ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் டிரை ஆக்சைமுவைத் தருகிறது. இது ஒரு கீட்டோ வினையாகும்.

பென்டோசு சர்க்கரைகளுடன் ஃபுளோரோ குளுசினலின் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கரைசலைச் சேர்த்தால் இளஞ் சிவப்பு நிறம் உண்டாகிறது. லிக்னே செல்லுலோசுகளான மரம், சணல் முதலியவை இச்சோதனையைக் கொடுக்கின்றன. ஃபுளோரோ குளுசினல் ஒளிப்பட நகல் எடுக்கப் பயன் படுகிறது.

ஹைட்ராக்சி குயினல் (Hydroxy-quinol)

உருகுநிலை 140°C. குயினலைக் காற்றில் காரத்துடன் சேர்த்து உருக்கினல் ஹைட்ராக்சி குயினல் கிடைக்கிறது.

p-பென்சோ குயினேனை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினல் ஹைட்ராக்சி குயினலின் டிரை அசெட்டேட்டு கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் ஹைட்ராக்சி குயினல் விளைகிறது.



நீரில் மிக எளிதில் கரையும். வீரிய ஆக்சிஜன் ஒடுக்கியாகும். ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் பச்சைப் பழுப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

33-4. ஃபீனலுக்கும் ஆல்கஹாலுக்குமுள்ள வேறுபாடுகள்

(i) ஃபீனலின் மணம் நெடியேறும் தன்மையது. ஆல்கஹாலின் மணம் விரும்பத்தக்கது.

(ii) ஃபீனல் அமிலத்தன்மையுடையது. ஆல்கஹால் நடுநிலையுடையது.

(iii) டையசோ சாயங்களை ஃபீனல்கள் கொடுக்கின்றன. ஆல்கஹால் கொடுப்பதில்லை.

(iv) ஃபீனல்களின் பென்சீன் வளையத்தில் பதிலீட்டு வினையுண்டு. அலிஃபாட்டிக் ஆல்கஹால்களில் இது முடியாது.

(v) ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசல் ஃபீனல்களுடன் ஊதா, சிவப்பு நிறங்களைக் கொடுக்கிறது. ஆல்கஹாலுடன் கொடுப்பதில்லை.

(vi) பாஸ்பரஸ் டிரை குளோரைடு ஃபீனலுடன் டிரை அரைல் பாஸ்பேட்டுகளைக் கொடுக்கிறது. ஆல்கஹாலுடன் கொடுப்பதில்லை.

வினாக்கள்

1. பென்சீன் வளையத்தில் ஹைட்ராக்சில் தொகுதியைப் புகுத்துவது எப்படி ?

2. ஃபீனலுக்கும், அலிஃபாட்டிக் ஆல்கஹாலுக்குமுள்ள வேறுபாடுகள் யாவை ?

3. குறிப்பு வரைக :

(a) ஃபெனிட்டோல், (b) கேட்டிக்கால், (c) பிக்ரிக் அமிலம், (d) ஃபுளோரோ குளுசினல், (e) குயக்கால்.

4. நைட்ரோ ஃபீனலையும், அமீனோ ஃபீனலையும் பற்றி அறிந்தவற்றை எழுதுக.

5. ஃபீனலைத் தயாரிப்பது எப்படி? அதன் வினைகள் யாவை?

34. அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால்கள், ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள், குயினேன்கள்

(Aromatic Alcohols, Aldehydes, Ketones and Quinones)

34-1. *அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால்கள்*

அரோமேட்டிக் சேர்மத்திலுள்ள பக்கத்தொடரில் ஹைட்ராக்சி தொகுதியிருப்பின் அச்சேர்மத்தை அரோமேட்டிக் ஆல்கஹால் என்று அழைப்பது வழக்கம். இவைகளை அலிஃபாட்டிக் ஆல்கஹால்களைப் போல் ஓரிணை, ஈரிணை, மூவிணை ஆல்கஹால்களெனப் பிரிக்கலாம். இவைகளின் பண்புகள் அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்களை ஒத்திருக்கின்றன. வளையச் சேர்மமாதலால் அரோமேட்டிக் இயல்புகளும் உண்டு. இவைகளில் முக்கியமானவை (a) பென்சைல் ஆல்கஹால் (Benzyl alcohol), (b) சாலிசைல் ஆல்கஹால் (Salicyl alcohol) அல்லது சாலிஜனின் (Saligenin), (c) பென்சைல் கார்பினேல் (Benzyl carbinol) அல்லது β-ஃபினைல் எத்தில் ஆல்கஹால் (β- Phenyl ethyl alcohol), (d) சின்னமைல் ஆல்கஹால் (Cinnamyl alcohol), (e) மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினேல் (Methyl phenyl carbinol) அல்லது α-ஃபினைல் எத்தில் ஆல்கஹால் (α-Phenyl ethyl alcohol), (f) டை ஃபினைல் கார்பினேல் (Di phenyl carbinol) அல்லது பென்ஸ்ஹைட்ரால் (benzhydrol), (g) டிரை ஃபினைல் கார்பினேல் (Triphenyl carbinol).

34-1. (a) *பென்சைல் ஆல்கஹால்,* $C_6H_5CH_2OH$

டொலு, பெரு போன்ற மரங்களின் மரப் பிசின்களிலும், மல்லிகைப் பூ எண்ணெயிலும் (Jasmine oil) பென்சாயிக் அமில

எஸ்ட்டராகவும், சின்னமிக் அமில எஸ்ட்டராகவும் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) *பென்சால்டிஹைடுவிலிருந்து:* 20 க.செ.மீ. நீரில் 25 கி. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவை கரைத்துக் கொண்டு அக் கரைசலுடன் 25 கி. பென்சால்டிஹைடுவைச் சேர்த்து நன்ருகத் தக்கையால் மூடப்பட்ட கனக்கண்ணுடியாலான புட்டியில் எடுத்துக் கொண்டு குலுக்க வேண்டும். நிலையான பால்மம் கிடைக்கும் வரை குலுக்க வேண்டும். ஒரு நாள் அப்படியே வைத்துவிடவேண்டும். பிறகு 100 க.செ.மீ. நீரை அத்துடன் கலந்தால், விளைந்த பொட்டாசியம் பென்சோவேட், C_6H_5COOK நீரில் கரையும். ஈதரால் சாறு இறக்கினுல் பென்சைல் ஆல்கஹாலும் மாருத பென்சால்டிஹைடுவும் ஈதரில் கரையும். ஈதர் கரைசலுடன் சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவின் அடர் கரைசலைக் குலுக்கினுல் ஆல்டிஹைடு நீக்கப்பட்டு ஈதரில் பென்சைல் ஆல்கஹால் மாத்திரமே கரைந்திருக்கும். ஈதர் கரைசலைக் காய்ச்சி வடித்து ஈதரை நீக்கி பென்சைல் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது.

இவ் வினையைக் கன்னிசாரோவினை (Cannizaro's reaction) என அழைப்பர். இரண்டு பென்சால்டிஹைடு மூலக்கூறுகள் இருபடியாகி பென்சைல் பென்சோவேட்டைத் தருவதாகவும், அந்த எஸ்ட்டரே நீராற் பகுப்புக்குட்பட்டு பென்சைல் ஆல்கஹாலையும் பென்சாயிக் அமில உப்புவையும் தருவதாகவும் கருதப்படுகிறது.

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5COOCH_2C_6H_5$$

பென்சால்டிஹைடு → பென்சைல் பென்சோவேட்

$$C_6H_5COOCH_2C_6H_5 + KOH \longrightarrow C_6H_5COOK + C_6H_5CH_2OH$$

பொட்டாசியம் பென்சோவேட் ; பென்சைல் ஆல்கஹால்

(ஆ) பென்சால்டிஹைடுவை சோடியம் ரசக் கலவையும் நீரும் கலந்த கலவையால் ஒடுக்கினுல் பென்சைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5CHO + 2H \longrightarrow C_6H_5CH_2OH$$

பென்சால்டிஹைடு → பென்சைல் ஆல்கஹால்

(ii) *பென்சைல் அமீனிலிருந்து:* பென்சைல் அமீனை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் ஆல்கஹால் விளைகிறது.

$$C_6H_5CH_2NH_2 + HNO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + N_2 + H_2O$$

பென்சைல் அமீன் → பென்சைல் ஆல்கஹால்

(iii) *பென்சைல் குளோரைடுவிலிருந்து:* இது வணிக முறை. பென்சைல் குளோரைடுவை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலாலாவது சோடியம் கார்பனேட்டுக் கரைசலாலாவது நீராற் பகுத்தால் 70% விளைச்சலில் பென்சைல் ஆல்கஹால் விளைகிறது.

$$C_6H_5CH_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + HCl$$

பென்சைல் குளோரைடு → பென்சைல் ஆல்கஹால்

பண்புகள்

பென்சைல் ஆல்கஹால் ஒரு நிறமற்ற இனிய மணமுள்ள நீர்மம். கொதிநிலை 206°C. நீரில் குறைந்த அளவில் கரையும். ஆல்கஹால் ஈதர் போன்ற கரிமக் கரைப்பான்களில் சுலபமாகக் கரையும். கிரசால்கள் பென்சைல் ஆல்கஹாலின் ஐசோமர்கள். காரத்துடன் உப்பைக் கொடுக்காததாலும், ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் நிறம் கொடுக்காததாலும், ஃபீனாலின் பண்பைப் பெற்றதல்லவெனக் கருதப்படுகிறது. பென்சைல் ஆல்கஹாலும் அதன் எஸ்ட்டர்களும் வாசனைப் பொருளாகப் பயன்படுகின்றன. மயக்க மருந்தாகப் பயன்படுகிறது. நச்சுக் கொல்லியாதலால் சரும நோய் தடுப்புக்கான களிம்புகளில் பயன்படுகிறது. பிளாஸ்ட்டிக்குகளில் குழைவுத்தன்மை (plasticizer) கொடுப்பியாகப் பயன்படுகிறது.

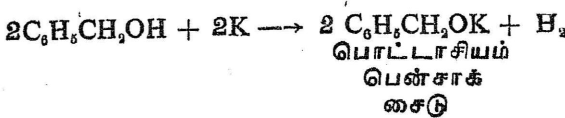
வினைகள்

(i) நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து ஆல்டிஹைடுவையும், பின் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{[O]} C_6H_5CHO \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$$

பென்சைல் ஆல்கஹால் → பென்சால் டிஹைடு → பென்சாயிக் அமிலம்

(ii) சோடியம் அல்லது பொட்டாசியத்துடன் வினை புரிந்து பென்சாக்சைடுவைத் தருகிறது.



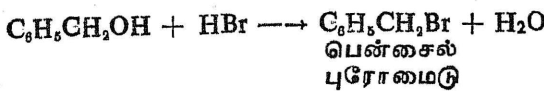
$$2C_6H_5CH_2OH + 2K \longrightarrow 2\,C_6H_5CH_2OK + H_2$$

பொட்டாசியம் பென்சாக்சைடு

(iii) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து பென்சைல் குளோரைடுவைத் தருகிறது. ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவுடன் வினைப்பட்டு பென்சைல் புரோமைடுவைத் தருகிறது. அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சாதாரண வெப்ப நிலையில் வினை புரிந்து பென்சைல் குளோரைடுவைத் தருகிறது.

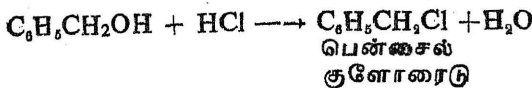


$$C_6H_5CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$



$$C_6H_5CH_2OH + HBr \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + H_2O$$

பென்சைல் புரோமைடு

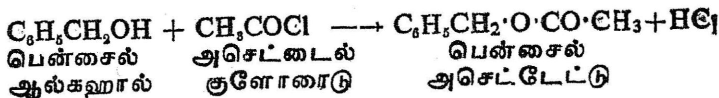


$$C_6H_5CH_2OH + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

பென்சைல் குளோரைடு

(iv) பென்சைல் ஆல்கஹாலை ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவால் பாஸ்பரஸ் முன்னிலையில் ஒடுக்கினால் டொலுவீன் கிடைக்கிறது. இதே ஒடுக்கத்தை லித்தியம், அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவாலும், சோடியம் ரசக்கலவையாலும் பெறலாம். ஹைட்ரஜன் உதவியால் பல்லேடியம் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஒடுக்கினாலும் டொலுவீன் கிடைக்கிறது.

(v) அமிலக் குளோரைடு அல்லது அமில நீரிலியுடன் வினை புரிந்து பென்சைல் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது.

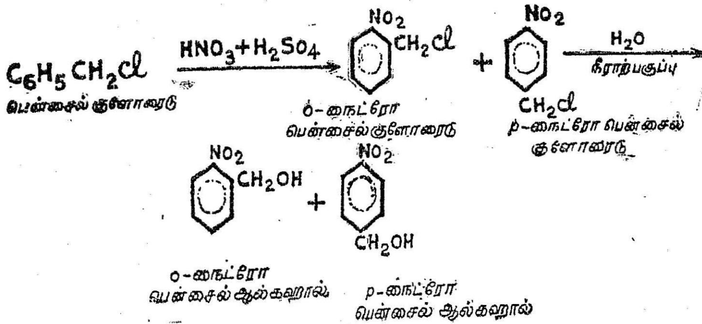


$$C_6H_5CH_2OH + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5CH_2{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + HCl$$

பென்சைல் ஆல்கஹால் — அசெட்டைல் குளோரைடு — பென்சைல் அசெட்டேட்டு

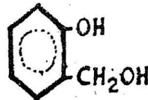
(vi) பென்சீன் வளையத்தாலுண்டாகும் நைட்ரோ ஏற்றம், சல்ஃபானேற்றம் முதலிய வினைகள் நடைபெறும்பொழுது பக்கத் தொடர் பாதிக்கப்படுகிறது. இதைத் தடுக்க பென்சைல் குளோரைடுவை இம்மாதிரி பதிலீட்டுக்கு முதலில் உட்

படுத்திப் பிறகு அதை நீராற் பகுத்துப் பதிலீடு செய்யப்பட்ட பென்சைல் ஆல்கஹால் பெறப்படுகிறது.



34-1. (b) சாலிசைல் ஆல்கஹால், $C_6H_4(OH)\ CH_2OH$

சாலிசைல் ஆல்கஹாலின் மற்றொரு பெயர் சாலிஜனின். அதன் வேதிப் பெயர் o-ஹைட்ராக்சி பென்சைல் ஆல்கஹால். வில்லோ மரத்தின் பட்டையிலும் பாப்லர் (Poplar) மொட்டுகளிலும் சாலிசின் (Salicin) என்ற குளுக்கோசைடுவாகக் கிடைக்கிறது. இதில் ஃபினால் தொகுதியும், ஆல்கஹால் தொகுதியும் இருக்கின்றன. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரைகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் நீல நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் அமைப்பு



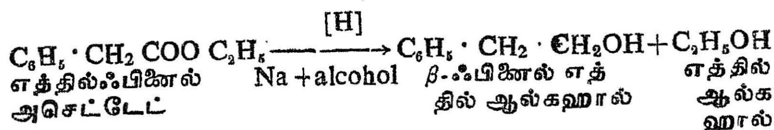
சாலிசைல் ஆல்கஹால்

34-1. (c) பென்சைல் கார்பினால் ($C_6H_5CH_2CH_2OH$)

வெள்ளை ரோஜாவின் அத்தரில் சுமார் 60% வரை கிடைக்கிறது. பென்சைல் கார்பினாலை β-ஃபினைல் எத்தில் ஆல்கஹால் என்றும் கூறலாம்.

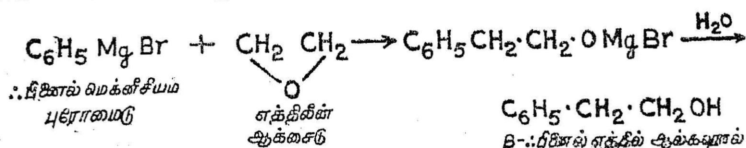
தயாரிப்பு

(i) ஃபினைல் அசெட்டிக் எஸ்ட்டரை சோடியம்-எத்தில் ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கினால் பென்சைல் கார்பினால் கிடைக்கிறது.



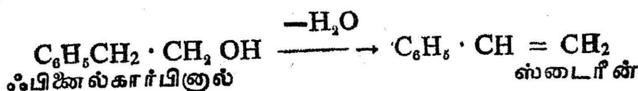
எஸ்ட்டரை ஆல்கஹாலாக ஒடுக்கும் வினைக்குபௌவால்ட்-பிளான்க் வினை (Bouveault Blanc reaction)

(ii) எத்திலீன் ஆக்சைடுவை ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவுடன் உலர்ந்த ஈதரில் வினைபுரியச் செய்தால் பென்சைல் கார்பினுல் கிடைக்கும்.



பண்புகள் :

நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 220°C. பென்சைல் கார்பினுலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சூடுபடுத்தினுல் நீரகற்றப்பட்டு ஸ்டைரீன் விளைகிறது.



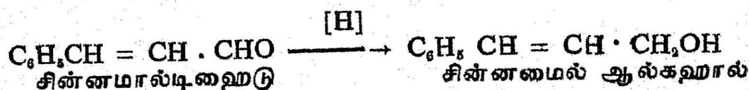
34—1 (d) *சின்னமைல் ஆல்கஹால்* $C_6H_5CH = CH \cdot CH_2OH$

இதை γ-ஃபினைல் அல்லைல் ஆல்கஹால் எனவும் அழைக்கலாம்

தயாரிப்பு

(i) ஸ்டோராக்சு (storax) என்ற மரப்பிசினில் ஸ்டைராசின் (styracin) என்ற எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது. ஸ்டைராசின் என்பது சின்னமைல் சின்னமேட்டுவாகும். இதை நீராற் பகுத்தால் சின்னமைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது.

(ii) சின்னமால்டிஹைடுவை (cinnamaldehyde), அலுமினியம் ஐசோபுரொப்பாக்சைடு (aluminium isopropoxide) அல்லது அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கினுல் சின்னமைல் ஆல்கஹால் கிடைக்கிறது. இவ்வொடுக்க வினைகளில் இரட்டைப் பிணைப்பு பாதிக்கப்படுவதில்லை.



பண்புகள்

சின்னமைல் ஆல்கஹால் ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 33°C. நீராம்பலின் மணத்தையுடையது. ஆல்கஹாலின் இயல்பையும் அடைபடாத சேர்மத்தின் இயல்பையும் ஒருங்கே உடையது. சின்னமைல் புரோமைடு என்ற சேர்மம் கிரிக்ஞார்டு வினைபொருளுடன் வினைபுரிந்து 1, 1-இருபதிலீட்டு புரொப்பீன் விளைபொருளையும், 1, 3-இரு பதிலீட்டு புரொப்பீன் விளைபொருளையும் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2Br + R{-}Mg{-}Br \longrightarrow \underset{1}{C_6H_5 \cdot CH} = \underset{2}{CH} \cdot \underset{3}{CH_2R} + C_6H_5 \cdot \underset{1}{CHR} - \underset{2}{CH} = \underset{3}{CH_2}$$

சின்னமைல் புரோமைடு; கிரிக்ஞார்டு வினைபொருள்

34—1 (e) மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினல் $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3$

மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினலை α-ஃபினைல் எத்தில் ஆல்கஹால் என்றும் அழைக்கலாம். இது ஓர் ஈரிணை ஆல்கஹால்.

(i) அசெட்டோ ஃபினோன் என்ற கீட்டோனை சோடியம்-எத்தில் ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கினால் மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினல் விளைகிறது.

$$\underset{\text{அசெட்டோஃபினோன்}}{C_6H_5CO\ CH_3} \xrightarrow{[H]} \underset{\text{மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினல்}}{C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_3}$$

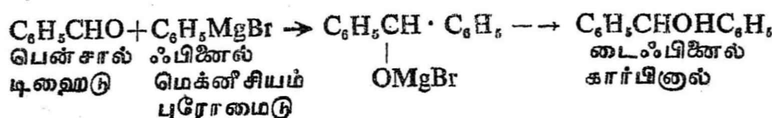
(ii) பென்சால்டிஹைடுவை கிரிக்ஞார்டு வினைபொருளுடன் வினைபுரியச் செய்து கிடைத்த விளைபொருளை நீராற்பகுத்து மெத்தில் ஃபினைல் கார்பினலைப் பெறலாம்.

$$\underset{\text{பென்சால்டிஹைடு}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{மெக்னீசியம் மெத்தில் அயோடைடு}}{CH_3MgI} \longrightarrow \underset{\substack{| \\ OMgI}}{C_6H_5CHCH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{மெத்தில்ஃபினைல் கார்பினல்}}{C_6H_5CHOHCH_3}$$

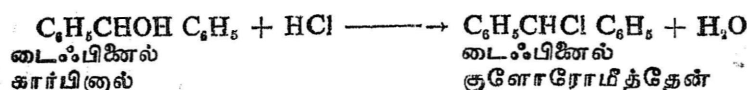
34—1 (f) *டை:பினைல் கார்பினால்* $C_6H_5CHOH\ C_6H_5$

இதன் வேறு பெயர் பென்ஸ்ஹைட்ரால் (benzhydrol). பென்சோஃபினோனை, $C_6H_5COC_6H_5$, ஒடுக்கினால் இச்சேர்மம் கிடைக்கப்பெறுகிறது. இச்சேர்மத்தை ஒடுக்கினால் டைஃபினைல் மீதேன் $C_6H_5CH_2C_6H_5$ கிடைக்கிறது.

பென்சால்டிஹைடுவை ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தும் இச்சேர்மத்தை பெறலாம்.



டைஃபினைல் கார்பினால், ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து டைஃபினைல் குளோரோ மீத்தேனைக் கொடுக்கிறது.

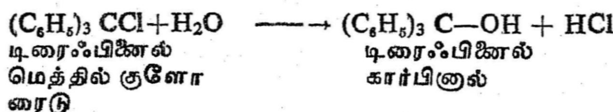


34—1 (g) *டிரை:பினைல் கார்பினால்* $(C_6H_5)_3C—OH$

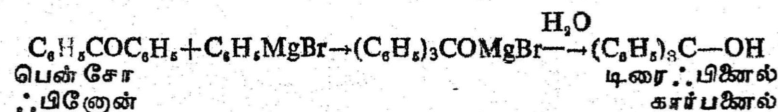
டிரைஃபினைல் கார்பினால் ஒரு கிளர்வுற்ற சேர்மமாகும். அமிலநீராற்பகுப்பினால் கார்பன்-ஆக்சிஜன் பிணைப்பு சுலபமாக அறுபடுகிறது.

தயாரிப்பு

(i)) கார்பன் டெட்ராகுளோரைடு, பென்சீனின் மூன்று மூலக்கூறுகளுடன், ஃபிரைடல் கிராப்ட்ஸ் வினைக்குட்பட்டு டிரைஃபினைல் மெத்தில் குளோரைடுவைத்தருகிறது. இதை நீராற்பகுத்தால் டிரைஃபினைல் கார்பினால் விளைகிறது.

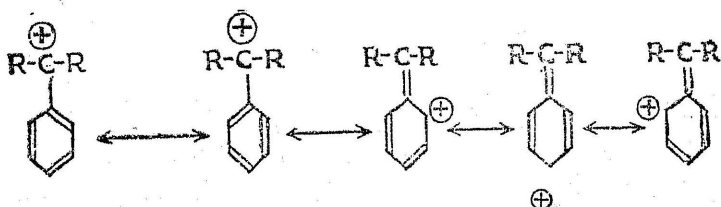


(ii) ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவை பென்சோஃபினோனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் டிரை.·.பினைல் கார்பினால் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

அமிலநீராற் பகுப்பால் டிரைஃபினைல் கார்பினாலின் ஹைட்ராக்சி தொகுதி நீக்கப்பட்டு டிரை.:.பினைல் மெத்தில் அயனி உண்டாகிறது. இது நேர்மின் சுமையையுடையது. மெத்தில் தொகுதியின் கார்பன் மேலுள்ள நேர்மின்சுமை மூன்று பென்சீன் வளையத்தின் ஒவ்வொரு ஆர்த்தோ-, பாரா-, இடத்திற்கும் தள்ளப்படுகிறது. இவ்வமைப்புகளின் உடன்இசைவே டிரை.:.பினைல் மெத்தில் கார்போனியம் அயனியின் அமைப்பாகும்.



– டிரை.:.பினைல் கார்போனியம் அயனியின் இனக்கலப்பு.

R என்பது C_6H_5 ஆகும்.

டிரை.:.பினைல் கார்பினாலை ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் டிரை.:.பினைல் மெத்தில் குளோரைடு கிடைக்கிறது. டிரைஃபினைல் மெத்தில் குளோரைடுவை நீர்ம சல்ஃபர் டை ஆக்சைடுவில் கரைத்தால் மின் கடத்தும் கரைசல் கிடைக்கிறது.

டிரை.:.பினைல் கார்பினாலை ஒடுக்கினால் சுலபமாக டிரை.:.பினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது. இதை அசெட்டையல் ஏற்றம் செய்யமுடியாது. அசெட்டைல் குளோரைடுவுடன் டிரை.:.பினைல் கார்பினாலை வினைபுரியச் செய்தால் டிரை.:.பினைல் மெத்தில் குளோரைடுவே கிடைக்கிறது.

34—1 (h) ஆல்கஹாலுக்கும் .:.பினாலுக்குமுள்ள ஒற்றுமை, வேற்றுமைகள்

(i) இரண்டும் எஸ்ட்டர்களையும், ஈதர்களையும் கொடுக்கின்றன. அமோனியாவுடன் வினைபுரிந்து அமீனைத் தருகின்றன. இரண்டும் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கத்தால் ஹைட்ரோகார்பனையே தருகின்றன.

(ii) (அ) ஆல்கஹால் அமிலத்தன்மையற்று நறுமணமுடையது. .:.பினால் அமிலத்தன்மையுடைய நெடியேறும்

மணமுடையது. (ஆ) நைட்ரிக் அமிலம், சல்ஃபூரிக் அமிலம், ஹாலஜன் முதலியவைகளுடன் பதிலீட்டு வினையை ஆல்கஹால் கொடுக்காது ; ஃபீனால் வளைய சேர்மமாதலால் பதிலீட்டு வினை பொருளைக் கொடுக்கும். (இ) ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் நிறமாற்றத்தை ஆல்கஹால் கொடுக்காது. ஃபீனால் ஊதா அல்லது சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கும். (ஈ) ஆல்கஹால் டையசோனியம் உப்புவுடன் வினைபுரிந்து சாயங்களை கொடுக்காது. ஃபீனால் டையசோனியம் உப்புவுடன் வினைபுரிந்து சாயங்களை கொடுக்கும். (உ) ஆல்கஹால் சேர்மமானது பாஸ்பரஸ் டிரைகுளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து அல்க்கைல் குளோரைடுவைக் கொடுக்கும். ஃபீனால் சேர்மம் பாஸ்பரஸ்டிரைகுளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து டிரைஅரைல் ஃபாஸ்பேட்டுவைத்தருகிறது.

34—2. *அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள்*

—CHO தொகுதியை அரோமேட்டிக் வளையத்துடன் நேரிடையாக இணைக்கப்பட்டவைகளையே அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடு என்று கூறினும் பக்கத் தொடரில் இணைக்கப் பட்ட ஃபினைல் அசெட்டால்டிஹைடு $C_6H_5\,CH_2\,CHO$ போன்ற சேர்மங்களையும் இங்கே விவரிப்பது பொருந்தும். இவை அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுவின் பண்புகளை பெற்றதாக விருப் பினும் அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளுடன் சேர்ந்தே விவா திப்பது வழக்கத்திலிருக்கிறது.

அரோமேட்டிக் கருவுடன் சேர்ந்திருக்கும் ஆல்டிஹைடு தொகுதியை (—CHO) பெற்றிருக்கும் முக்கியமான சேர்மம் பென்சால்டிஹைடு $C_6\,H_5$· CHO· இதன் தயாரிப்பு முறைகளும், வினைகளும் எல்லா அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளுக்கும் பொருந்தும்.

முக்கிய அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் (*a*) பென்சால் டிஹைடு (Benzaldehyde) (*b*) சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு (Salicyl aldehyde) (*c*) அனிசால்டிஹைடு (Anisaldehyde) (*d*) வானில் லின் (Vanillin) (*e*) பிப்பரோனல் (piperonal) (*f*) ஃபினைல் அசெட் டால் டிஹைடு (Phenyl acetaldehyde (*g*) சின்னமிக் ஆல்டிஹைடு (Cinnamic aldehyde).

34-2. (a) *பென்சால்டிஹைடு* $C_6\,H_5\,CHO$,

இதை கசப்பு பாதம் எண்ணை (oil of bitter almond) என்ற கசப்பு பாதம், பீச், செர்ரி போன்ற விதைகளில் அமிகிடாலின்

(Amygdalin) என்ற குளுக்கோசைடு இருக்கிறது. அமிகிடாலினில் பென்சால்டிஹைடு சயனைஹட்ரின் ஜென்ட்டியோபயோஸ் (gentiobius) என்ற டைசக்கரைடுவுடன் பிணைக்கப் பட்டுள்ளது.

தயாரிப்பு

(i) அமிகிடாலினை நீர்த்த கனிம அமிலத்துடன் கொதிக்க வைத்து நீராற் பகுத்தால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது. எமல்சின் (emulsin) என்ற என்சைமின் உதவியாலும் நீராற் பகுக்கலாம். நீராற்பகுத்த பிறகு நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் பென்சால் டிஹைடு வடிகிறது. இதை பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தினால் தூய்மையாக்கலாம்.

$$C_6H_5CH\ (CN)\ O{\cdot}C_{12}\ H_{21}O_{10} + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5\ CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6$$

அமிகிடாலின் → பென்சால்டிஹைடு, குளுக்கோஸ்

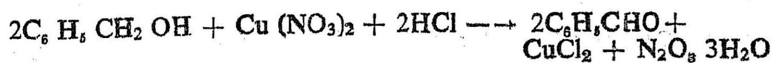
(ii) *சோதனைசாலை முறை :*

10கி. பென்சைல் குளோரைடு, 50 கி. நீர், 8. காப்பர் நைட்ரேட்டு முதலியவைகளை கலந்து குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு 6 மணி நேரம் ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட் படுத்த வேண்டும். 6 மணி நேரமும், அதன் பின் அறை வெப்ப நிலை அடையும் வரையும், CO_2 வாயுவை குடுவையினுள் செலுத்த வேண்டும். CO_2 வாயு பென்சால்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் அடையாமல் தடுக்கிறது. வினை முடிந்தபிறகு பென்சால் டிஹைடு ஈதரில் சாறு இறக்க வேண்டும். ஈதர் சாற்றை சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவின் அடர் கரைசலுடன் குலுக்கினால் பைசல்ஃபைட்டு படிகங்கள் வீழ்படிவாகும். இதை வடிகட்டிப் பிரித்து, ஈதரால் கழுவிப் பிறகு நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுத்தால் பென்சால் டிஹைடு கிடைக்கும் இதை மறுபடியும் ஈதரில் கரைத்தெடுத்துப் பிரித்து, உலர்த்தி, ஈதரைப் போக்கியின் காய்ச்சி வடித்து தூய பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கப் பெறுகிறது.

இம் முறையில் பென்சைல் குளோரைடு முதலிய பென்சைல் ஆல்கஹாலாக நீராற் பகுக்கப்படுகிறது. பென்சைல் ஆல்கஹால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பென்சால்டிஹைடுவைக் கொடுக்கிறது.

$$C_6\ H_5\ CH_2\ Cl + H_2O \longrightarrow C_6\ H_5\ CH_2\ OH + HCl$$

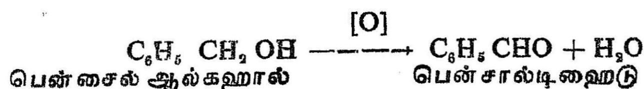
பென்சைல் குளோரைடு → பென்சைல் ஆல்கஹால்



$$2C_6H_5CH_2OH + Cu(NO_3)_2 + 2HCl \longrightarrow 2C_6H_5CHO + CuCl_2 + N_2O_3\ 3H_2O$$

(iii) *பென்சைல் ஆல்கஹாலிலிருந்து*

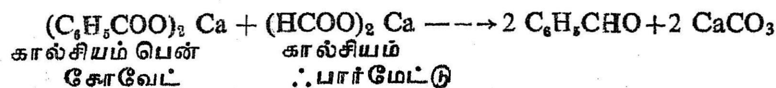
பென்சைல் ஆல்கஹாலை நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கும். நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலத்திற்கு பதிலாக லெட்நைட்ரேட் அல்லது காப்பர் நைட்ரேட்டை பயன் படுத்தலாம்.



$$\underset{\text{பென்சைல் ஆல்கஹால்}}{C_6H_5\,CH_2\,OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{பென்சால்டிஹைடு}}{C_6H_5\,CHO} + H_2O$$

(iv) *கால்சியம் பென்சோவேட்டிலிருந்து*

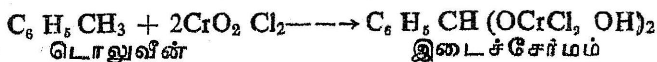
கால்சியம் பென்சோவேட்டையும், கால்சியம் ஃபார்மேட்டு வையும் சேர்த்து உலர்ந்த காய்ச்சி வடித்தலுக்குட் படுத்தினுல் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. இது ஒருபொது முறை.



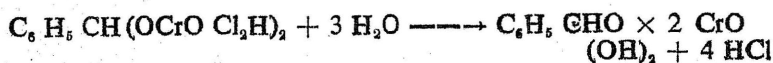
$$\underset{\text{கால்சியம் பென்சோவேட்}}{(C_6H_5COO)_2\,Ca} + \underset{\text{கால்சியம் ∴பார்மேட்டு}}{(HCOO)_2\,Ca} \longrightarrow 2\,C_6H_5CHO + 2\,CaCO_3$$

(v) *டொலுவீனிலிருந்து*

(அ) டொலுவீனை CS_2ல் கரைத்துக்கொண்டு குரோமைல் குளோரைடுவால், $(CrO_2\,Cl_2)$ 25°–45°Cல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யவேண்டும். இதை *எட்டார்டுவினை* (Etard's reaction) என்பர். இதில் ஒரு இடைச் சேர்மம் ஏற்படுகிறது. அது வெடிக்கும் தன்மையது. இவ்விடைச் சேர்மத்தை நீராற் பகுத்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



$$\underset{\text{டொலுவீன்}}{C_6H_5CH_3} + 2CrO_2\,Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{இடைச்சேர்மம்}}{C_6H_5\,CH\,(OCrCl_2\,OH)_2}$$

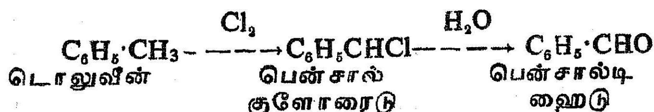


$$C_6H_5\,CH\,(OCrO\,Cl_2H)_2 + 3\,H_2O \longrightarrow C_6H_5\,CHO \times 2\,CrO(OH)_2 + 4\,HCl$$

(ஆ) டொலுவீனை காற்ருல் வனடியம் பென்டாக்சைடு (V_2O_5) முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றமுறச் செய்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. வெப்ப நிலையை 400°-500°Cல் வைத்துக் கொள்ள வேண்டும்.

(இ) டொலுவீனை கொதிக்கவைத்து அதன் வழியாக உலர்ந்த குளோரினை வேண்டிய அளவு மாத்திரம் செலுத்

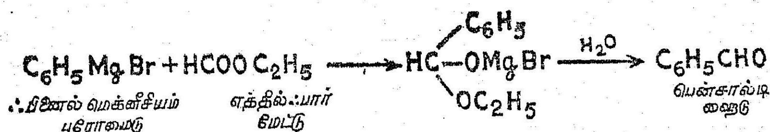
தினல் பென்சால் குளோரைடு ($C_6H_5CHCl_2$) கிடைக்கிறது. இதை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் அதிக அழுத்தத்தில் நீராற் பகுத்தால் பென்சால் டிஹைடு கிடைக்கிறது. இது ஒரு வியாபார முறை.



(ஈ) டொலுவீனை மாங்கனீசு டை ஆக்சைடு சல்.·.பூரிக் அமிலக் கலவையால் 40°Cல் காப்பர் சல்.·.பேட்டு ($CuSO_4$) வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. இம் முறையில் குளோரின் சம்பந்தமில்லை. ஆனல் சிறிது பென்சாயிக் அமிலம் உடன் விளைகிறது. பென்சால்டிஹைடுவை வாசனைப் பொருளாக பயன்படுத்த இம்முறையை கையாளுகிருர்கள்.

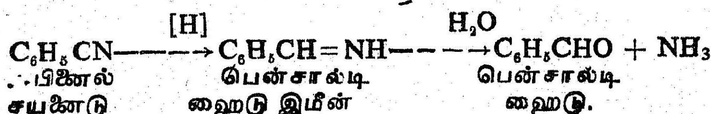
(vi) கிரிக்னர்டு வினைப்பொருளிலிருந்து

.·.பினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவை எத்தில் .·.பார்மேட்டுடன் வினை புரியச் செய்துக் கிடைத்த இடைப் பொருளை நீராற் பகுத்தால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது.



(viii) ஸ்டீபன் முறை : (Stephen's method)

இம் முறையில் .·.பினைல் சயனைடுவானது ஸ்டானஸ் குளோரைடு ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கப்பட்டு பென்சால்டிஹைடு இமீனை (Bensaldehyde imine)த் தருகிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் பென்சால் டிஹைடு கிடைக்கிறது.



(viii) *காட்டர்மண் கோச்வினை* (Gattermann-Koch reaction)

பென்சீனை நைட்ரோ பென்சீன் அல்லது ஈதரில் கரைத்துக் கொண்டு அதன் ஊடே கார்பன் மானாக்சைடு-ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கலவையை, அலுமினியம் குளோரைடுவும் சிறிதளவு கூப்ரஸ் குளோரைடுவும் கலந்த வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில், கொப்புளிக்கச் செய்தால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது.



$$C_6H_6 + CO + HCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CHO + HCl$$

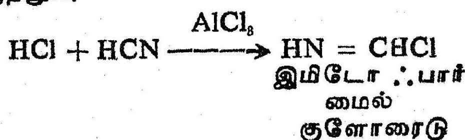
பென்சீனுக்குப் பதில் டொலுவீனாக விருந்தால் ஆல்டிஹைடு தொகுதி பாரா இடத்தில் புகும்.

இம்முறையில் இடைச் சேர்மமாக நிலையற்ற ஃபார்மைல் குளோரைடு, HCO Cl, தோன்றி பென்சீனுடன் வினைபுரிவதாக கருதப்படுகிறது.

காட்டர்மன்-கோச் வினையால் ஃபீனாலிலும் ஈதரிலும் ஆல்டிஹைடு தொகுதியை புகுத்த முடியாது.

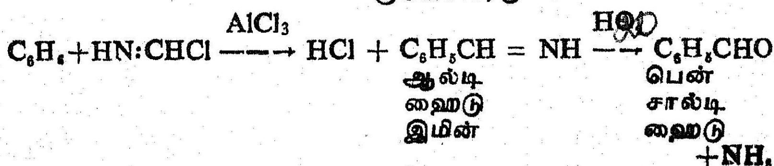
(ix) *காட்டர்மண் முறை :* (Gattermann synthesis)

இம்முறையில் பென்சீன் சேர்மம் ஹைட்ரஜன் சயனைடு-ஹைட்ரஜன் குளோரைடு கலவையுடன் அலுமினியம் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து ஒரு அணைவுச் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதைநீராற் பகுத்து பென்சால் டிஹைடு கிடைக்கப் பெறுகிறது. ஹைட்ரஜன் சயனைடுவும் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவும் சேர்ந்து இடைச் சேர்மமாக முதலில் இமிடோ ஃபார்மைல் குளோரைடுவைத் தருகிறது. இது பென்சீனுடன் வினைபுரிந்து ஆல்டிஹைடு இமினைக் கொடுக்கிறது. ஆல்டிஹைடு இமீனை நீராற்பகுத்தால் ஆல்டிஹைடு விளைகிறது. இம்முறை ஃபினாலுக்கும் ஈதருக்கும் பொருந்தும்.



$$HCl + HCN \xrightarrow{AlCl_3} HN = CHCl$$

இமிடோ ஃபார்மைல் குளோரைடு



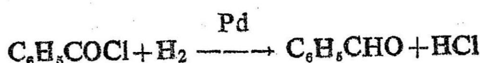
$$C_6H_6 + HN{:}CHCl \xrightarrow{AlCl_3} HCl + C_6H_5CH = NH \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CHO + NH_3$$

$C_6H_5CH = NH$: ஆல்டிஹைடு இமின்

C_6H_5CHO: பென்சால்டிஹைடு

(x) *ரோசன் மண்ட் ஒடுக்கவினை* (Rosenmund reduction)

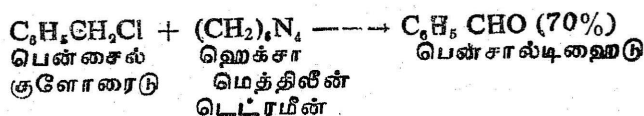
பென்சாயில் குளோரைடுவின் சைலீன் கரைசல் வழியாக பல்லாடியம் வினை வேக மாற்றியின் முன்னிலையில், ஹைட்ரஜன் வாயுவை செலுத்தினால் பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது. கணக்கிட்ட அளவு ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வெளிவரும் வரை ஹைட்ரஜன் வாயுவை செலுத்த வேண்டும் வினையானது ஆல்டிஹைடு மட்டத்தோடு நின்று விட குயினோலின்-சல்ஃபர் நஞ்சுப் பொருளை (poison) சேர்க்கவேண்டும்.



$$C_6H_5COCl + H_2 \xrightarrow{Pd} C_6H_5CHO + HCl$$

(xi) *சாம்மலெட் வினை* (Sommelet's reaction)

பென்சைல் குளோரைடுவை ஹெக்சாமெத்திலீன் டெட்ரமீனி (Hexamethylene tetramine) நீரிய எத்தில் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட்படுத்திப் பிறகு அமிலத்தைச் சேர்த்து நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5CH_2Cl + (CH_2)_6N_4 \longrightarrow C_6H_5\,CHO\ (70\%)$$

பென்சால்டிஹைடுவின் பண்புகள்

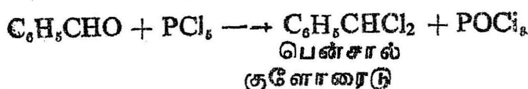
பென்சால்டிஹைடு ஒரு நிறமற்ற நீர்மம், கொதிநிலை 179°C. ஒளி விலகல் எண் அதிகமுடையது. நீரில் குறைந்து கரைதிறனையுடையது. ஈதர், ஆல்கஹால் போன்ற கரிம கரைபான்களில் சுலபமாக கரையும். நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்கலாம். மலக்கைட், பிரில்லியன்ட்கிரீன், பென்சோஃபிளாவின் முதலிய சாயங்களை தயாரிக்க உதவுகிறது. பென்சால்டிஹைடு தானே ஆக்சிஜனேற்றமுறுகிறது (autooxidation). அது பொழுது பர்பென்சாயிக் அமிலம் C_6H_5 CO·O·OH உண்டாவதாகக் கருதப்படுகிறது. இது சிதைந்து பென்சாயிக் அமிலத்தையும் ஆக்சிஜன் அணுவையும் தருகிறது. ஆக்சிஜன் அணு மற்றொரு பென்சால்டிஹைடு மூலக்கூறுவை ஆக்சிஜனேற்றமடையச் செய்கிறது. மிகத் தூய நிலையிலுள்ள பென்சால்டிஹைடு தானே ஆக்சிஜனேற்றமுறுவதில்லை. நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் பென்சால்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்து பென்சாயிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.

அடர்ந்த நைட்ரிக் அமிலம் பென்சால்டிஹைடுவை m-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவாக மாற்றுகிறது.

(i) *அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுவுடன் ஒத்த பண்புகள்*

(அ) சோடியம் ரசக்கலவை பென்சால்டிஹைடுவை ஒடுக்கி பென்சைல் ஆல்கஹாலை பெறச் செய்கிறது.

(ஆ) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினை புரிந்து பென்சால் குளோரைடுவைத் தருகிறது.

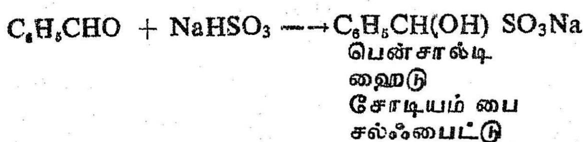


$$C_6H_5CHO + PCl_5 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + POCl_3$$

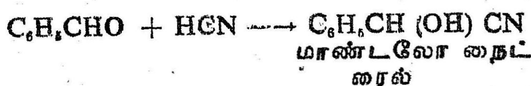
(இ) ஷிஃப் கரணியின் நிறத்தை திருப்பிப் பெறச் செய்கிறது.

(ஈ) சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலை ஒடுக்குகிறது. ஃபெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை.

(உ) சோடியம் பைசல்ஃபைட்டுவுடன் படிக சோடியம் பைசல்ஃபைட் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் பென்சால்டிஹைடு சயன் ஹைட்ரின் அல்லது மாண்டலோ நைட்ரைலைக் (mandellonitrile) கொடுக்கிறது

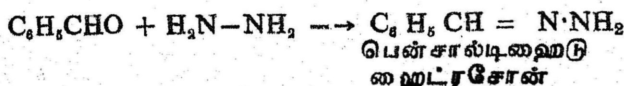


$$C_6H_5CHO + NaHSO_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OH)\ SO_3Na$$



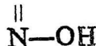
$$C_6H_5CHO + HCN \longrightarrow C_6H_5CH\ (OH)\ CN$$

(ஊ) ஹைட்ராக்சில் அமீன் (NH_2OH), ஃபினைல் ஹைட்ரசைன் ($C_6H_5NH{\cdot}NH_2$) செமிகார்பசைடு ($NH_2.NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2$), ஹைட்ரசீன் ($NH_2$—$NH_2$) முதலிய சேர்மங்களுடன் முறையே பென்சால்டிஹைடு பென்சால்டிஹைடு ஹைட்ரசோன் முதலிய சேர்மங்களை கொடுக்கிறது.



$$C_6H_5CHO + H_2N-NH_2 \longrightarrow C_6H_5CH = N{\cdot}NH_2$$

இந்த வழிப்பொருள்கள் யாவும் (derivatives) சின் வடிவ அமைப்பிலும் ஆன்ட்டி வடிவ அமைப்பிலும் இருக்கின்றன. ஆக்சைமுவில் ஆன்ட்டி வடிவத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் காய்ச்சினால் ஃபினைல் சயனைடு சுலபமாக கிடைக்கிறது.


C_6H_5—C—H
‖
N—OH

சின் பென்சால்டாக்சைம் (உருகுநிலை 35°C)





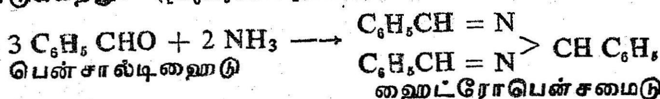
C_6H_5—C—H
‖
HO—N

ஆன்ட்டி பென்சால்டாக்சைம் (உருகுநிலை 128°C)

(ii) *அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுவுடன் வேறுபட்ட பண்புகள்*

(அ) ஆல்டால் சுருக்கத்திற்கும், பலபடியாவதற்கும் α-ஹைட்ரஜன் தேவை. பென்சால்டிஹைடுவில் α-ஹைட்ரஜன் இல்லாததால் இவ்விரண்டு வினைகளும் பென்சால்டிஹைடுவால் கொடுக்கப்படுவதில்லை.

(ஆ) பென்சால்டிஹைடுவானது அமோனியாவுடன் ஹைட்ரோ பென்சமைடுவைத் தருகிறது. மிகக் குறைந்த வெப்பநிலையில் தான் ஆல்டிஹைடு அமோனியாவைக் கொடுக் கொடுக்கிறது. ($[C_6H_5CHO]_2NH_3$)



$$3\,C_6H_5\,CHO + 2\,NH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix} > CH\,C_6H_5$$

பென்சால்டிஹைடு — ஹைட்ரோபென்சமைடு

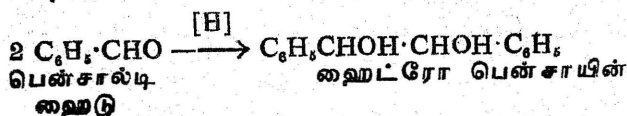
(இ) அடர்ந்த பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு அல்லது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கன்னிசாரோ வினையைத் தருகிறது. அதாவது பென்சைல் ஆல்கஹாலையும் பென்சாயிக் அமிலத்தின் உப்பையும் தருகிறது. α-இடத்தில் ஹைட்ரஜன் இல்லாத எல்லா ஆல்டிஹைடுவும் இவ்வினையைக் கொடுக்கிறது.



$$2\,C_6H_5CHO + KOH \longrightarrow C_6H_5CH_2OH + C_6H_5COOK$$

பென்சால்டிஹைடு — பென்சைல் ஆல்கஹால் — பொட்டாசியம் பென்சோவேட்

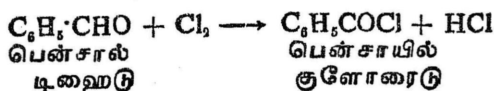
(ஈ) பென்சால்டிஹைடுவை சின்க்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையாலாவது சோடியம் ரசக் கலவையாலாவது ஒடுக்கினால் பென்சைல் ஆல்கஹாலுடன் ஹைட்ரோ பென்சாயின் என்ற டைஹைட்ரிக் ஆல்கஹாலும் கிடைக்கிறது.



$$2\,C_6H_5{\cdot}CHO \xrightarrow{[H]} C_6H_5CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}C_6H_5$$

பென்சால்டிஹைடு — ஹைட்ரோ பென்சாயின்

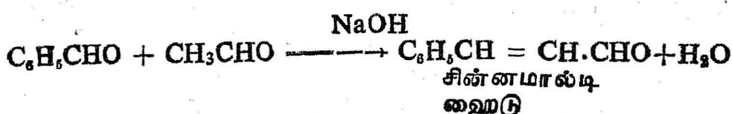
(உ) பென்சால்டிஹைடுவை ஹாலஜன் ஏற்றும் கரணியில்லாத பொழுது குளோரினேற்றம் செய்தால் பென்சாயில் குளோரைடு கிடைக்கிறது.



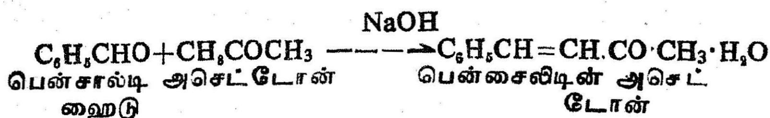
$$C_6H_5{\cdot}CHO + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5COCl + HCl$$

(ஊ) *கிளைசன் வினை* (Claisen reaction)

பென்சால்டிஹைடுவானது அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடன் (α-ஹைட்ரஜனை பெற்றவைகளாக விருப்பின்) நீர்த்த காரக்கரைசலின் முன்னிலையில் இவ்வினையைத் தருகிறது. அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் வினை புரிந்து சின்னமால்டிஹைடுவை (cinnamaldehyde) தருகிறது.

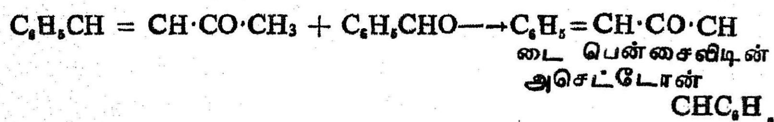


$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH = CH{\cdot}CHO + H_2O$$



$$C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH = CH.CO{\cdot}CH_3{\cdot}H_2O$$

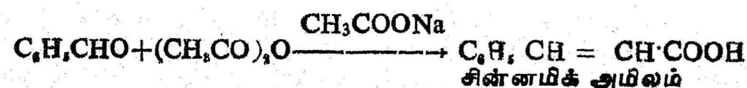
இவ்வினையை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீரிய எத்தனால் கரைசலின் முன்னிலையில் புரிந்தால் டை பென்சைலிடின் அசெட்டோன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5CH = CH{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + C_6H_5CHO \longrightarrow C_6H_5 = CH{\cdot}CO{\cdot}CH \; CHC_6H_5$$

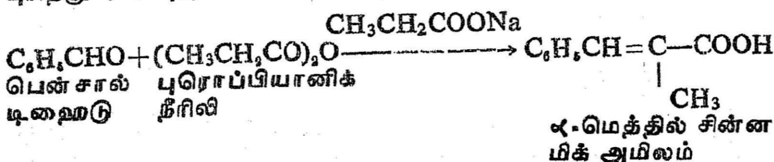
(எ) *பர்க்கின் வினை* (Perkin reaction)

பென்சால்டிஹைடுவை இரண்டு α-ஹைட்ரஜன் அணுக்களையுடைய அலிஃபாட்டிக் அமில நீரிலியுடன், அலிஃபாட்டிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்புவுடன் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் சுருக்க வினை ஏற்படுகிறது.



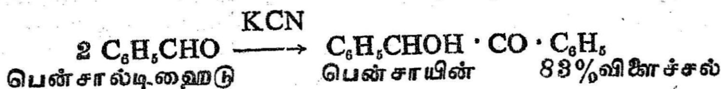
$$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5\,CH = CH{\cdot}COOH$$

α-ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் மாத்திரமே இவ்வினையில் ஈடு படுகிறதென்பதை பென்சால்டிஹைடு, புரொப்பியானிக் நீரிலி யுடன் வினைபுரிவதிலிருந்து அறியலாம். புரொப்பியானிக் நீரிலியுடன் சோடியம் புரொப்பியானேட்டு முன்னிலையில் வினை புரிந்து α-மெத்தில் சின்னமிக்அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



(ஏ) பென்சாயின் சுருக்கம்

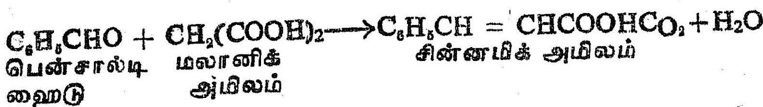
பென்சால்டிஹைடுவை பொட்டாசியம் சயனைடுவின் நீரிய எத்தனுல் கரைசலுடன் சேர்த்து ஆவியீள் கொதிப்புக்குட் படுத்தினுல் பென்சாயின் விளைகிறது.



பென்சாயின் ஒரு நிறமற்ற படிக திண்மம். உருகுநிலை 137°C. அதில் கீட்டோன் தொகுதியும் ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியும் உள. ∴பெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்கும். கொதிக்கும் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் பென்சாயினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டைகீட்டோனுன பென்சில் ($C_6H_5CO \cdot CO\ C_6H_5$) கிடைக்கிறது. இது ஒரு மஞ்சள் நிற திண்மம் (உருகுநிலை95°C) பென்சிலை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீரிய ஆல்க ஹால் கரைசலுடன் கொதிக்கும் நீர்த்தொட்டியில் சூடுபடுத் தினுல் பொட்டாசியம் பென்சிலேட்டு சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் பென்சிலிக் அமிலத்தை $(C_6H_5)_2C(OH)$ COOH பெறலாம். பென்சிலிக் அமிலம் நிறமற்ற ஊசி போன்ற திண்மம். உருகுநிலை 150°C பென்சில் சேர்மத்திலிருந்து பென்சிலிக் அமிலத்தை பெறும் வினையை பென்சிலிக் அமில அமைப்பு மாற்றம் (Benzilic acid rearrangement) என்பர்.

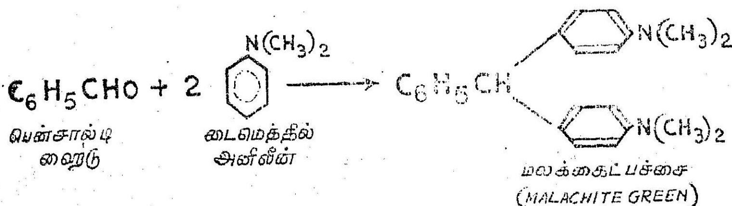
(ஐ) மலானிக் அமிலத்துடன் வினை

பென்சால்டிஹைடுவானது ஏ மலானிக் அமிலத்தின் எத் தனுல் அமோனியா கரைசலுடன் நோவனுகல் வினை (Knoen-enagel reaction)யைத் தருகிறது.



(ஒ) மூவிணை அமீன், பீனால் முதலியவைகளுடன் சுருக்குவினை

பென்சால்டிஹைடு ∴பீனால் அல்லது மூவ்விணை அமீனுடன் சுருக்கு வினையைத்தருகிறது. வினை சல்ஃப்யூரிக் அமிலம் அல்லது சின்க் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் நடைபெறுகிறது.

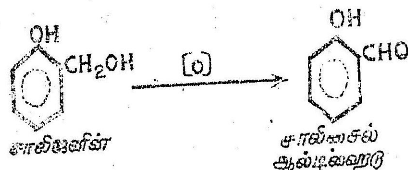


34—2 (b) சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு $C_6H_4(OH)\ CHO$

இதன் வேதிப்பெயர் O–ஹைட்ராக்சி பென்சால்டிஹைடு

தயாரிப்பு

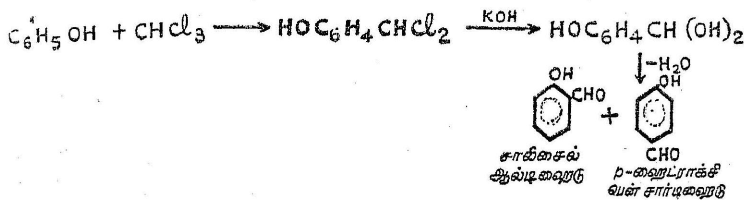
(i) வில்லோ பட்டையிலிருந்து எடுக்கப்படும் சாலிஜனின் என்ற *o*-ஹைட்ராக்சி பென்சைல் ஆல்கஹாலை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



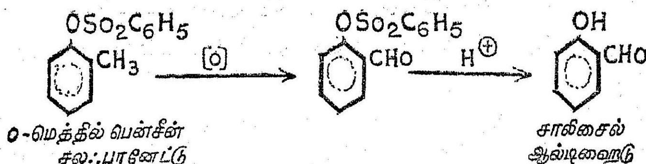
(ii) **∴பீனாலிலிருந்து**

இதை ரீமர் டீமன்வினை (Reimer–Tiemann reaction) என்பர். பீனால் 1 பாகமும், குளோரோஃபார்ம் 2 பாகமும், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு 3 பாகமும், நீர் 5 பாகமும்—சேர்த்து 60-70°Cல் ஆவிமீள் கொதிப்புக்குட்படுத்தினால் சுமார் 2மணி

நேரத்தில் சாலிசைல் ஆல்டிஹைடுவானது. சுமார் 10% *p*-ஹைட்ராக்சி பென்சால்டிஹைடுவுடன் கிடைக்கிறது. நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் அமிலத்தன்மையாக்கி நீராவியால் காய்ச்சிவடித்தால் சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு வடிகிறது. *p*-ஐசோமர் தங்கிவிடுகிறது. ஈதரால் சாறு இறக்கி, பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தால் தூய்மையாக்க வேண்டும்.



(iii) O-மெத்தில் பென்சீன் சல்ஃபனேட்டுவை மாங்கனீசு டை ஆக்சைடு சல்ஃபூரிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு விளைகிறது.

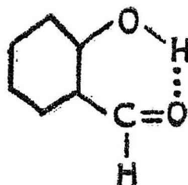


பண்புகள்

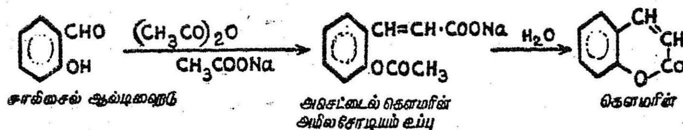
சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு ஒரு எண்ணெ கொதிநிலை 197°C நீரிலும், காரக்கரைசலிலும் மஞ்சள் நிறத்தைக் கொடுக்கும். அதன் நீரிய கரைசல் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. அதை ஒடுக்கினால் சாலிசைல் ஆல்கஹாலும், ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சாலிசிலிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது. சாலிசைல் ஆல்டிஹைடுவை கார ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கேட்டிக்கால் (catechol) விளைகிறது.

m-,*p*-ஐசோமரைப்போல் இல்லாமல் சாலிசைல் ஆல்டிஹைடுவின் ஹைட்ராக்சி தொகுதி மந்தமாக விருப்பதற்கு காரணம் ஹைட்ரஜன்பிணைப்பாகும். சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு மற்றவைகளைவிட சுலபமாக ஆவியாவதற்கும் இதுவே காரண

மாகும். மூலக்கூறுவின் உட்சார்ந்த ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாக விருக்கிறது.



சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு ∴பீநூல் பண்பிணையும், ஆல்டிஹைடு பண்பிணையும் பெற்றிருக்கிறது. அதிகநேரம் கழித்து சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலை ஒடுக்குகிறது. ∴பெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குவதில்லை. ஷி∴ப் சோதனையை கொடுப்பதில்லை. சாலிசைல் ஆல்டிஹைடு அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சோடியம் அசெட்டேட்டுவின் முன்னிலையில் வினை புரிந்து கௌமரீன் (coumarin) என்ற சேர்மத்தை கொடுக்கிறது. (இது பர்க்கின் வினையாகும்) கௌமரீன் சேர்மம் கௌமரினிக் அமிலத்தின் (coumarinic acid) δ-லாக்டோன் ஆகும். கௌமரினின் வேதிப்பெயர் பென்சோ-α-பைரோன் (Benzo-α-pyrone) இது ஒரு சிறந்த வாசனைப்பொருள்

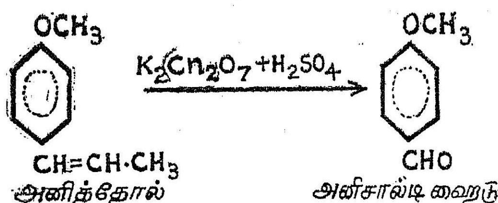


34—2 (c) அனிசால்டிஹைடு $C_6H_4(OCH_3)CHO$

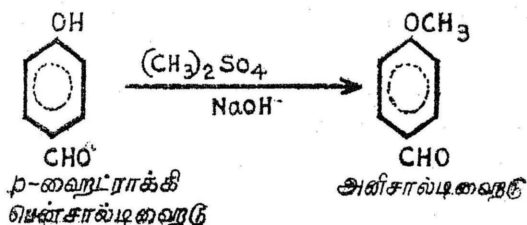
இதன் வேதிப்பெயர் *p*-மீத்தாக்சி பென்சால்டிஹைடு (*p* methoxy benzaldehyde)

தயாரிப்பு

(i) அனித்தோல் (anethol) சேர்மத்தை பொட்டாசியம் டைகுரோமேட்டு சல்∴பூரிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அனுசால்டிஹைடு விளைகிறது.

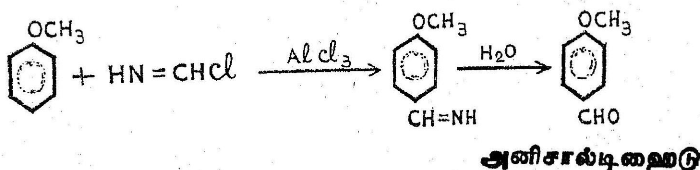


(ii) *p*-ஹைட்ராக்சி பென்சால்டிஹைடுவை மெத்திலேற்றம் செய்து அனிசால்டிஹைடுவைப் பெறலாம். மெத்திலேற்றம் செய்ய மெத்தில் சல்ஃபேட்டு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையாவது மெத்தில் அயோடைடுவும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தனால் கரைசலும் சேர்ந்த கலவையையாவது பயன்படுத்தலாம்.



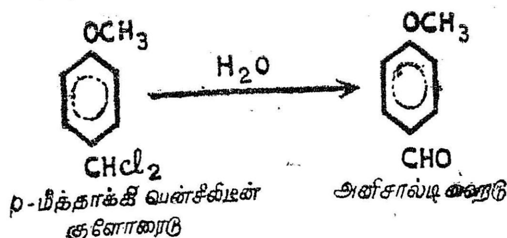
(iii) **காட்டர்மன் தொகுப்பு**

அனிசோலுடன் ஹைட்ரஜன் சயனைடு-ஹைட்ரஜன் குளோரைடு வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து அனிசால்டிஹைடுவைத் தருகிறது.



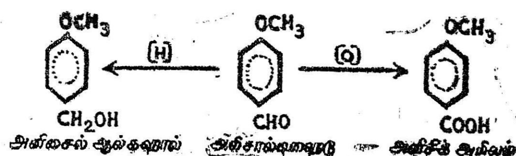
அனிசால்டிஹைடு

(iv) *p*-மீத்தாக்சி பென்சிலிடீன் குளோரைடுவை நீராற்பகுத்தும் அனிசால்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.



பண்புகள்

அனிசால்டிஹைடு ஒரு எண்ணெயாகும் கொதிநிலை 248°C ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அனிசிக் அமிலத்தையும் ஒடுக்கினால் அனிசைல் ஆல்கஹாலையும் தருகிறது. இது ஒரு வாசனைப்பொருள்.



34-2 (d) *வானில்லின்*

இதன் வேதிப்பெயர் *m*-மீத்தாக்கி-*p*-ஹைட்ராக்சி பென் சால் டிஹைடு (*m*-methoxy-*p*-hydroxybenzaldehyde). வானில்லா பருப்பில் கிடைக்கிறது. வானில்லாவிதைப்பையை சூடுபடுத்தினால் வானில்லின் நிறமற்ற ஊசிகளாக பதங்கமாகிறது. அதன் உருகுநிலை 80°C.

தயாரிப்பு

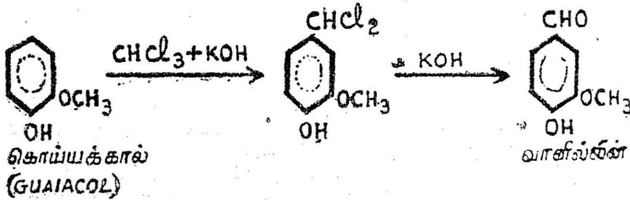
(i) *கிராம்பு எண்ணெயிலிருந்து*

கிராம்பு எண்ணெயில் யூஜனால் என்ற சேர்மம் இருக்கிறது. கிராம்பு எண்ணெயை பொட்டாஷ் உடன் சூடுபடுத்தினால் ஐசோயூஜினால் (Iso-eugenol) விளைகிறது. ஐசோனால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் வானில்லின் கிடைக்கிறது.



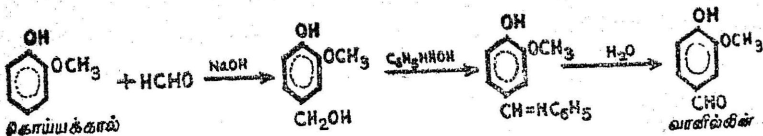
(ii) கொய்யக்காலிலிருந்து

(அ) கொய்யக்காலை குளோரோஃபார்ம் உடனும், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடனும் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் ரீமர்-டீமன் முறை) வானில்லின் விளைகிறது.



(ஆ) லெடரர்-மானஸ்ஸி வினை (Lederer-Manasse reaction):

இவ்வினையில் ஃபீனுல், அலிஃபாட்டிக் அல்லது அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில் சுறுக்கு வினையில் ஈடுபடுகிறது. ஃபார்மால்டிஹைடுவுடன் வினைபுரியும் பொழுது—CH_2OH தொகுதியை *p*-இடத்திலுடைய ஃபீனுல் விளைகிறது. இதை ஃபீனுல் ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆல்கஹால் தொகுதி —CH_2OH ஆல்டிஹைடுவாக மாற்றமடைகிறது. ஃபீனுலுகுப் பதில் கொய்யக்காலை வினையில் ஈடுபடுத்தினுல் வானில்லின் கிடைக்கிறது.



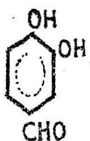
(iii) லிக்னினிலிருந்து

மரக்கூழ்த் தொழிலில் லிக்னின் பிரிக்கப்படும்பொழுது அதன் கரைசலில் வானில்லின் இருக்கிறது. இதை வியாபார முறையில் வானில்லினை தயாரிக்க பயன்படுத்துகிருர்கள்.

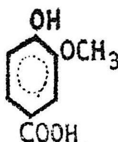
பண்புகள்

வானில்லின் ஒரு திண்மம், உருகுநிலை 81°C. ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினுல் புரோட்டோ காட்டிக்கு ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது. வானில்லினை சோடியம்

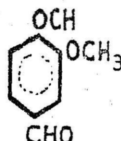
ஹைட்ராக்சைடு கரைசலிலுள்ள சில்வர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் வானில்லிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. மெத்தில் சல்ஃபேட்டுடன் வினைபுரிந்து வெரட்ரால்டிஹைடுவைத் தருகிறது.



புரோட்டோ காட்டிக்கு ஆல்டிஹைடு (PROTOCATECHWALDEHYDE)



வானில்லிக் அமிலம் (VANILLIC ACID)



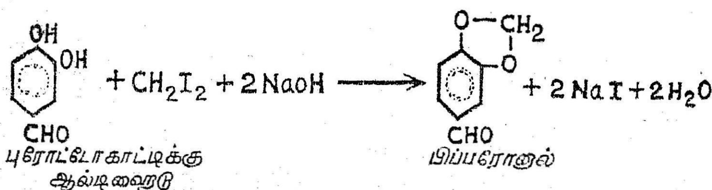
வெரட்ரால்டிஹைடு (VERATRALDEHYDE)

34-2 (e) பிப்பரோனல்

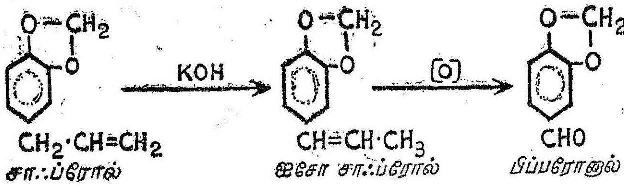
இதை ஹிலியோ டிரோப்பின் (heliotropin) என்றும் கூறுவர் இதன் வேதிப்பெயர் 3,4-மெத்திலீன்டை ஆக்சிபென்சால்டிஹைடு (3,4-methylenedioxybenzaldehyde) இது புரோட்டோ காட்டிக்கு ஆல்டிஹைடுவின் மெத்திலீன் ஈதர் ஆகும். பிப்பரின் (piperine) ஆல்கலாய்டுவிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற பிப்பரிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிப்பரோனல் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) புரொட்டோ காட்டிக்கு ஆல்டிஹைடுவை மெத்திலீன் அயோடைடுவுடனும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடனும் வினைபுரியச் செய்தால் பிப்பரோனல் விளைகிறது.



(ii) சாஃப்ரோலை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஐசோ சாஃப்ரோல் கிடைக்கிறது. இதை ஓசோனாலாவது அமில டைகுரோமேட்டாலாவது ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிப்பரோனல் கிடைக்கும்.



பண்புகள்

பிப்பரோனல் ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 37°C. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிப்பரோனிக் அமிலத்தையும், ஒடுக்கினால் பிப்பரோனைல் ஆல்கஹாலையும், கொடுக்கிறது. பிப்பரோனலை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக அமிலத்துடன் 200°Cல் அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினால் பார்மல்டிஹைடுவுடன் அல்லது மெத்தனாலுடன் புரோட்டோ காட்டிக்கு ஆல்டிஹைடு கிடைக்கிறது,

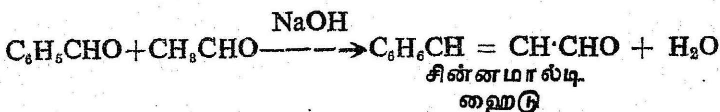
36-2. (f) *∴பினைல் அசெட்டால்டிஹைடு :* $C_6H_5CH_2CHO$

ஆல்டிஹைடு உறுப்பை பக்கத் தொடரில் கொண்ட சேர்மமாகும். ∴பினைல் எத்தில் ஆல்கஹாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஃபினைல் அசெட்டால்டிஹைடு கிடைக்கிறது. இது அலி∴பாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகளின் பண்பை பெற்றது. ∴பீனைல் எத்தில் ஆல்கஹாலைப் போன்று இதுவும் ரோஜாவின் மணத்தை உடையது.

34-2 (g) *சின்னமிக் ஆல்டிஹைடு*

சின்னமன் எண்ணெயின் முக்கிய கூறுகும். சின்னமன் எண்ணெயிலிருந்து பைசல்∴பைட் சேர்மத்தின் வழியாக தயாரிக்கலாம்.

பென்சால்டிஹைடுவும் அசெட்டால்டிஹைடுவும் சேர்ந்து கிளைசன் வினையின் வழியாக சின்னமால்டிஹைடுவைக் கொடுக்கின்றன.



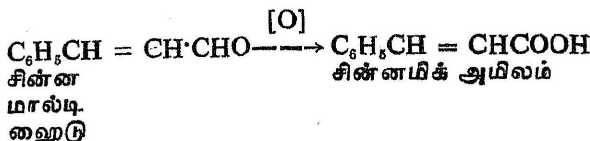
$$C_6H_5CHO + CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH = CH \cdot CHO + H_2O$$

சின்னமால்டி-
ஹைடு

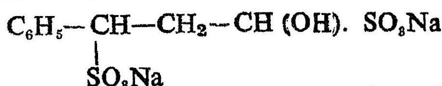
பண்புகள்

சின்னமால்டிஹைடு ஒரு எண்ணெ. கொதிநிலை 252°C காற்றில் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து சின்னமிக் அமிலத்தைக்

கொடுக்கிறது. சின்னமால்டிஹைடுவை சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் அமோனியா கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தாலும் சின்னமிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



அமில பர்மாங்கனேட்டுவால் சின்னமால்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சின்னமால்டிஹைடுவையும் சோடியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைட்டையும் அதிக நேரம் வினை புரியச் செய்தால் கீழ்க்கண்ட டைசல்ஃபானிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு விளைகிறது.



34-2. (h) *பென்சால்டிஹைடுவின் வழிப்பொருள்கள்*

(i) *நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுகள்*

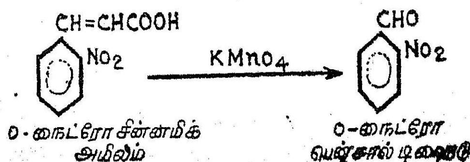
m-நைட்ரோ, O-நைட்ரோ, p-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுகள் முக்கியமானவை. இரண்டு நைட்ரோ தொகுதிகளை உடைய ஆல்டிஹைடுகளில் 2, 4-டை நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு முக்கியமானது.

(அ) *m-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு*

பென்சால்டிஹைடுவை நைட்ரோ ஏற்றக் கலவையால் (Nitrating mixture) நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் முக்கியமாக m-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவே கிடைக்கிறது. இதன் உருகுநிலை 58°C.

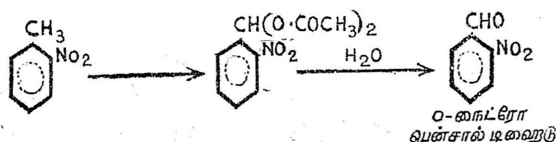
(ஆ) *O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு*

O-நைட்ரோ சின்னமிக் அமிலத்தை குளிர்த்த நீரிய பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்கிஜனேற்றம் செய்து O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.



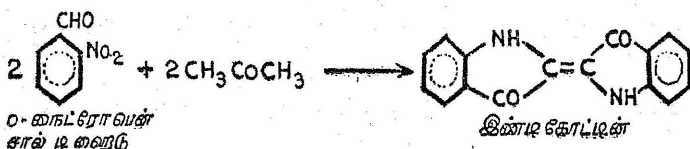
o-நைட்ரோ சின்னமிக் அமிலம் — o-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு

O-நைட்ரோ டொலுவீனை கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்துடனும் அசெட்டிக் நீரிலியுடனும் கரைத்துக் கொண்டு குரோமியம் டிரை ஆக்சைடு சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டை அசெட்டேட்டு ஒன்று கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு விளையும்.



O-நைட்ரோ டொலுவீனை மாங்கனீசு டை ஆக்சைடு சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கும்.

O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு ஒரு மஞ்சள் நிற திண்மம். உருகுநிலை 44°C. அசெட்டோனுடனும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடனும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் இண்டிகோட்டின் (Indigotin) கிடைக்கிறது.



(இ) p-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு

p-நைட்ரோ சின்னமிக் அமிலத்தையாவது p-நைட்ரோ டொலுவீனையாவது ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்து p-நைட்ரோ பென்சால்டி ஹைடுவைப் பெறலாம். p-நைட்ரோ பென்சைல் குளோரைடுவை லெட் நைட்ரேட்டுவின் நீர்க்கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தும் பெறலாம்.

p-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 106°C.

பொதுப்பண்புகள்

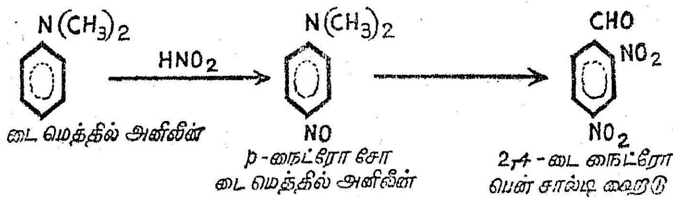
m, o, p,-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுகளை ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையால் ஒடுக்

கினால் முறையே m, o, p,-அமினோ பென்சால்டிஹைடுகள் கிடைக்கின்றன. ஸ்டானஸ் குளோரைடு-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையாலும் ஒடுக்கலாம்.

நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுகளை சோடியம் போரோ ஹைட்ரைடு (Sodium borohydride) அல்லது லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு அலுமினியம் குளோரைடு (1 : 1) கலவையால் ஒடுக்கினால் ஆல்டிஹைடு தொகுதி மாத்திரமே ஒடுக்கப்பட்டு அந்தந்த நைட்ரோ பென்சைல் ஆல்கஹால் விளைகிறது.

(ஈ) 2, 4-டை நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு

டை மெத்தில் அணிலீனை அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு சோடியம் நைட்ரேட்டுவைச் சேர்த்தால் p-நைட்ரோசோ சேர்மம் உண்டாகிறது. இதை 2, 4.-டை நைட்ரோ டொலுவீனுடன் சோடியம் கார்பனேட்டுவின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் சுருக்கு வினை பொருள் (condensation product) ஒன்று கிடைக்கும். இதை HCl உடன் சூடுபடுத்தினால் 2, 4-டை நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.

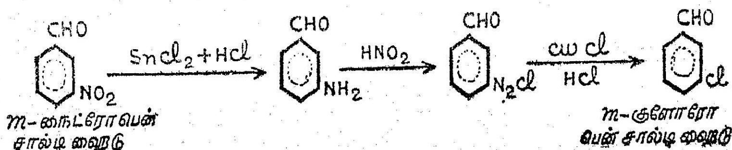


உருகுநிலை 72°C

(ii) பென்சால்டிஹைடுவின் ஹாலஜன் வழிப்பொருள்கள்

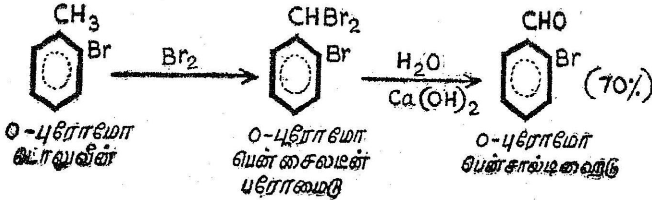
(அ) m-ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடு

m-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவை ஒடுக்கிப் பெற்ற அமினோ பென்சால்டிஹைடுவை டையசோ ஆக்கி சான்ட்மேயர் வினைக்கு உட்படுத்தினால் m-குளோரோ பென்சால்டிஹைடு கிடைக்கிறது.



(ஆ) O-ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடு

O-ஹாலஜனோ டொலுவீனை அதன் கொதிநிலையில், வெளிச்சத்தின் முன்னிலையில் ஹாலஜனேற்றம் செய்து கிடைத்த பென்சைலிடீன் வழிப் பொருளை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் உதவியால் நீராற் பகுத்தால் O-ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடு விளைகிறது.



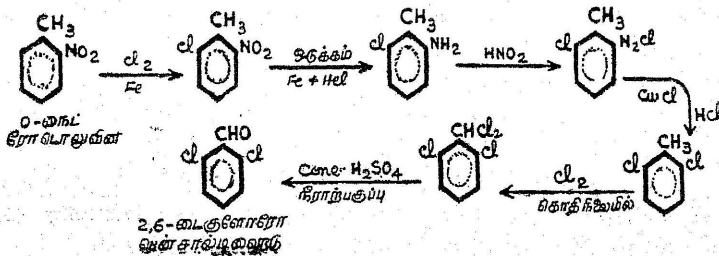
(இ) p-ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடு

p- ஹாலஜனோ டொலுவீனை எடுத்துக் கொண்டு மேலே கொடுக்கப்பட்ட வினையைப் புரிந்து p-ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.

ஹாலஜனோ டொலுவீன்களை மாங்கனிசு டை ஆக்சைடு-சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தும் ஹாலஜனோ பென்சால்டிஹைடுவைப் பெறலாம்.

(ஈ) 2,6-டை குளோரோ பென்சால்டிஹைடு

இது டிரைஃபினைல் மீத்தேன் சாயங்களை தயாரிக்க முக்கியமானது. இது ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 72°C. இதை O-நைட்ரோ டொலுவீனிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கலாம். சிக்கலான முறையாகவிருப்பினும் இதுவே நல்ல முறை. ஆனால் விளைச்சல் குறைவு.



34-3 அரோமேட்டிக் கீட்டோன்கள்

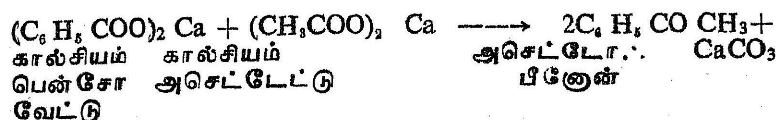
அரோமேட்டிக் கீட்டோன்களை அல்க்கரைல் கீட்டோன் என்றும், டையரைல் கீட்டோன் என்றும் பிரிக்கலாம். அல்க்கரைல் கீட்டோனில் முக்கியமானது அசெட்டோ ∴பினோன். டையரைல் கீட்டோனில் முக்கியமானது பென்சோ ∴பினோன்.

34-3 (a) அசெட்டோ ஃபினோன், $C_6H_5COCH_3$

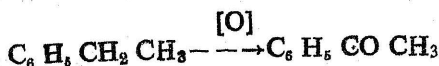
இதை அசெட்டைல் பென்சீன் என்றும் மெத்தில் ஃபினைல் கீட்டோன் என்றும் கூறலாம்.

தயாரிப்பு

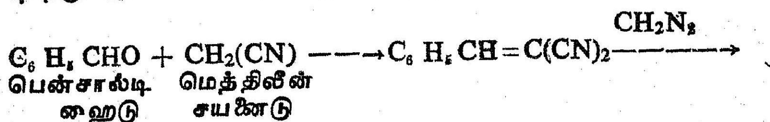
(i) கால்சியம் பென்சோவேட், கால்சியம் அசெட்டேட்டு சேர்மங்களின் கலவையை காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டோ ∴பீனோன் விளையும்.

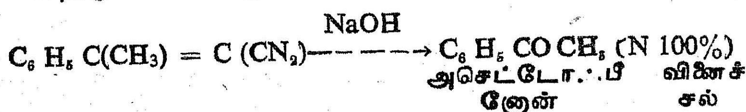

$$(C_6H_5COO)_2Ca + (CH_3COO)_2Ca \longrightarrow 2C_6H_5COCH_3 + CaCO_3$$

(ii) எத்தில் பென்சீனை சிற்கோனியம் ஆக்சைடு (ZnO_2) அல்லது மாங்கனஸ் அசெட்டேட்டு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அசெட்டோ∴பினோன் விளைகிறது. இது ஒரு வியாபார முறை.


$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COCH_3$$

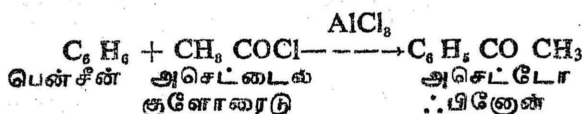
(iii) பென்சால்டிஹைடுவும் மெத்திலீன் சயனைடுவும் வினை புரிந்து அசெட்டோ∴பீனோனைத் தருகிறது.


$$C_6H_5CHO + CH_2(CN) \longrightarrow C_6H_5CH{=}C(CN)_2 \xrightarrow{CH_2N_2}$$


$$C_6H_5C(CH_3) = C(CN_2) \xrightarrow{NaOH} C_6H_5COCH_3 \ (N\ 100\%)$$

(iv) சோதனைச்சாலையில் ∴பிரைடல்-கிராப்ட்ஸ் வினையால் பென்சீன் சேர்மமும் அசெட்டைல் குளோரைடு சேர்மமும் வினைபுரிந்து அசெட்டோ∴பீனோன் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

40 க. செ. மீ. பென்சீனையும் 15. கி. தூள் செய்த நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுவையும் நீரற்ற உலர்த்திய குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு ஆவி மீள் குளிர் கலத்தால் மூட வேண்டும். நீரில் குடுவையை வைத்துக்கொண்டு மெதுவாக அசெட்டைல் குளோரைடு (10 க. செ. மீ. வை சொட்டு புனல் வழியாக சேர்த்தால் வினையேற்படுகிறது. கலவையை 50°Cல் நீர்த்தொட்டியின் மேல் சூடுபடுத்தினால் வினைமுற்றுப் பெறுகிறது. HCl வெளி வருவது நின்றவுடன் குடுவையை குளிர வைத்து அதிக நீரில் ஊற்றினால் மேலே மிதக்கும் எண்ணை போன்ற அடுக்கில் அசெட்டோ ஃபீனோனும் பென்சீனும் கலந்திருக்கிறது. அவ்வடுக்கை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவி. கால்சியம் குளோரைடுவாகி உலர்த்தி காய்ச்சி வடித்தால் அசெட்டோஃபீனோன் கிடைக்கிறது.

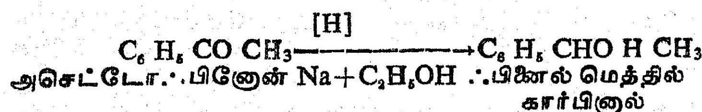


பண்புகள்

அசெட்டோஃபினோன் நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 202°C உருகுநிலை 20°C நீராவியால் ஆவியாகும் தன்மையது. இது தண்ணீரில் அரிதில் கரையும், ஈதரிலும் ஆல்கஹாலிலும் நன்கு கரையும். ஆக்சைம், சயன் ஹைட்ரின், ஹைட்ரசோன் முதலிய சேர்மங்களை மற்ற கீட்டோன்களைப்போல் கொடுக்கிறது. ஆனால் பைசல்ஃபைட்டுவுடன் பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தை கொடுப்பதில்லை. வாசனை திரவியம் செய்யவும், மருந்துகள் செய்யவும், சாயங்கள் செய்யவும் பயன்படுகிறது. ஹிப்னோன் (hypnone) என்ற பெயரில் தூக்கமருந்தாக வெகு காலத்திற்கு முன் பயன்பட்டு வந்தது.

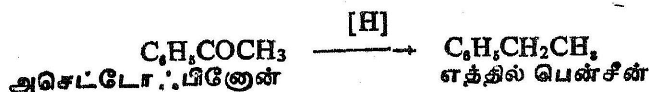
வினைகள்

(i) சோடியம் எத்தனால் கலவையால் அசெட்டோஃபீனோனை ஒடுக்கினால் ஃபினைல் மெத்தில் கார்பினால் கிடைக்கிறது.

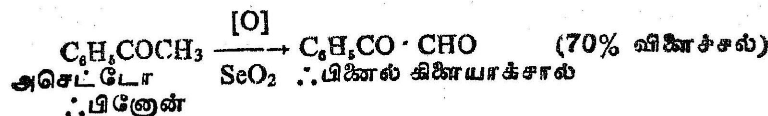


(ii) கிளம்மன்சன் முறை (Clemmensen's method)யால் ஒடுக்கினால் எத்தில் பென்சீன் விளைகிறது. சின்க்ரசக்கலவை

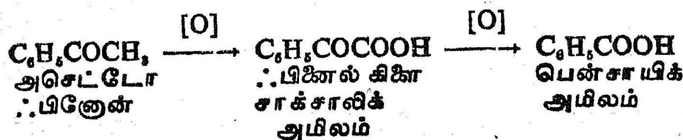
யும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்குவதே கிளம்மன்சன் முறையாகும். இதற்கு பதிலாக லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவும் சிறிது $AlCl_3$யும் கலந்த கலவையை ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தலாம்.


$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{[H]} C_6H_5CH_2CH_3$$
அசெட்டோ ஃபினோன் → எத்தில் பென்சீன்

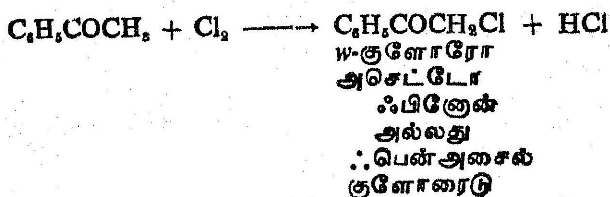
(iii) அசெட்டோ ஃபினோனை செலினியம் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஃபினைல் கிளையாக்சால் கிடைக்கிறது.


$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[SeO_2]{[O]} C_6H_5CO \cdot CHO \quad (70\% \text{ விளைச்சல்})$$
அசெட்டோ ஃபினோன் → ஃபினைல் கிளையாக்சால்

(iv) குளிர்ந்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஃபினைல் கிளையாக்சிலிக் அமிலத்தை முதலிலும் பிறகு அதிக ஆக்சிஜனேற்றத்தால் பென்சாயிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.

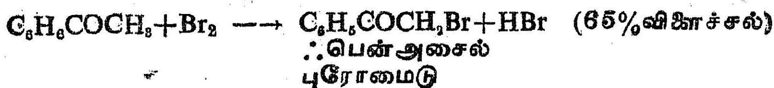

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{[O]} C_6H_5COCOOH \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH$$
அசெட்டோ ஃபினோன் → ஃபினைல் கிளையாக்சாலிக் அமிலம் → பென்சாயிக் அமிலம்

(v) அசெட்டோ ஃபினோனை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு குளோரினேற்றம் செய்தால் *w*-குளோரோ அசெட்டோ ஃபினோன் கிடைக்கிறது. தொடரின் கடைசி கார்பன் அணுவை குறிக்க *w*-என்ற குறி பயன்படுகிறது.


$$C_6H_5COCH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5COCH_2Cl + HCl$$
w-குளோரோ அசெட்டோ ஃபினோன் அல்லது ஃபென்அசைல் குளோரைடு

அசெட்டோ ஃபினோனை புரோமினுடன் ஈதர் கரைசலில் 0°Cல் அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரியச்

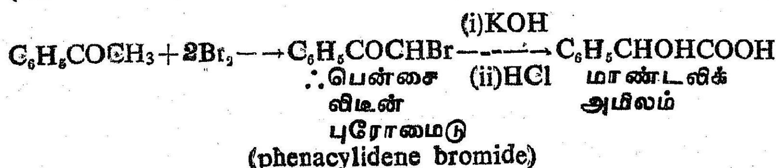
செய்தால் ∴பென்அசைல் புரோமைடு அல்லது w-புரோமோ அசெட்டோ∴பினோன் விளைகிறது.



$$C_6H_5COCH_3 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5COCH_2Br + HBr$$ (65% விளைச்சல்)

∴பென்அசைல் புரோமைடு

அசெட்டோ ∴பினோனுடன் இரண்டு மோல்புரோமின் வினைபுரிந்தால் w,w-டை புரோமோ அசெட்டோ∴பினோன் (∴பென் அசைலிடீன் புரோமைடு) விளைகிறது. இச்சேர்மம் காரக் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து மாண்டலிக் அமிலத்தைக் (mandelic acid) கொடுக்கிறது.

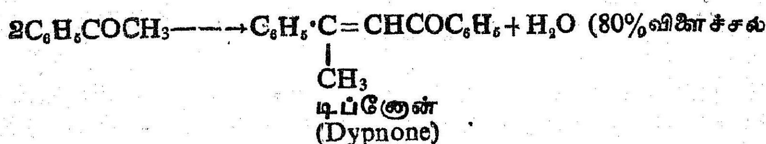


$$C_6H_5COCH_3 + 2Br_2 \longrightarrow C_6H_5COCHBr_2 \xrightarrow[\text{(ii)HCl}]{\text{(i)KOH}} C_6H_5CHOHCOOH$$

∴பென்சைலிடீன் புரோமைடு (phenacylidene bromide) — மாண்டலிக் அமிலம்

(vi) *டிப்னோன் உண்டாதல்*

இது ஒரு சுருக்கவினை இரண்டு அசெட்டோ∴பினோன் மூலக்கூறுகள் அலுமினியம் முவ்விணை பியூட்டாக்சைடு (aluminium t-butoxide) முன்னிலையில் சுருக்கத்தில் ஈடுபட்டு டிப்னோன் என்ற நீர்மசேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. அதன் கொதிநிலை 340-345°C இதை கிளேசன்-ஷ்மித் சுருக்கம் என்பர்.

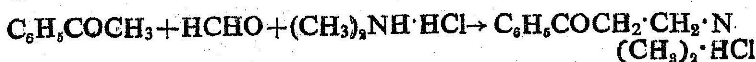


$$2C_6H_5COCH_3 \longrightarrow C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CHCOC_6H_5 + H_2O$$ (80% விளைச்சல்

டிப்னோன் (Dypnone)

(vii) *மான்னிக் வினை* (mannich reaction)

இவ்வினையில் அசெட்டோ∴பினோன் சேர்மமானது ∴பார மால்டிஹைடு, டைமெத்தில் அமீன் முதலிய சேர்மங்களுடன் சுருக்க விளைபொருளை கொடுக்கிறது.



$$C_6H_5COCH_3 + HCHO + (CH_3)_2NH \cdot HCl \rightarrow C_6H_5COCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

(viii) *வில்கிராட் வினை* (Willgerodt reaction)

இவ்வினையில் கார்போனைல் சேர்மமானது அதே எண் கார்பன் அணுக்களையுடைய அமைடுவாக மாறுகிறது. அசெட்

டோ∴பினோனை மஞ்சள் அமோனியம் பல்சல்∴பைடுவின் (yellow ammonium polysulphide) நீர்க்கரைசலுடன் சேர்த்து கொதிக்கவைத்தால் ∴பினைல் அசெட்டமைடு விளைகிறது.

$$C_6H_5COCH \xrightarrow{(NH_4)_2S_x} C_6H_5CH_2CONH_2 + C_6H_5CH_2COONH_4$$

அரைல் பதிலீட்டு அலி∴பாட்டிக் அமிலங்களை தயாரிக்க இம்முறை பெரிதும் பயன்படுகிறது.

(ix) *சில முக்கிய சுருக்கு வினைகள்*

(அ) அசெட்டோ∴பினோன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் *s*-டிரை∴பினைல் பென்சீனைத்தருகிறது. இதன் உருகுநிலை 172°C.

$$3\,C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{HCl} C_6H_3(C_6H_5)_3$$

(ஆ) அசெட்டோ ∴பினோன் அசெட்டிக் நீரிலியுடன் போரன்டிரை∴புளூரைடுவின் முன்னிலையில் சுருங்கி பென்சாயில் அசெட்டோனைத் தருகிறது. இதன் உருகுநிலை 61°C.

$$C_6H_5COCH_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{BF_3} C_6H_5CO{\cdot}CH_2{\cdot}COCH_3 + CH_3COOH$$

பென்சாயில் அசெட்டோன் (83%)

அசெட்டோ ∴பினோனை எத்தில் அசெட்டேட்டுவுடன் சோடியம் ஈத்தாக்சைடு முன்னிலையில் சுருக்கினாலும் இதே விளைபொருள் கிடைக்கிறது.

(இ) அசெட்டோ ∴பினோனை எத்தில் பென்சோவேட்டுடன் சோடியம் எத்தாக்சைடு முன்னிலையில் வினை புரிவித்தால் டை பென்சாயில் மீத்தேன் (உருகுநிலை 77°C) விளைகிறது.

$$C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO\,C_6H_5$$

எத்தில் பென்சோவேட்   அசெட்டோ∴பினோன்   டை பென்சாயில் மீத்தேன் (70%)

(x) வளைய பதிலீட்டு அசெட்டோ ∴பினோன்கள்

(அ) m-புரோமோ அசெட்டோ ∴பினோன்

அசெட்டோ ∴பினோனை அதிக அளவு அலுமினியம் குளோரைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் புரோமினேற்றம் செய்தால் m-புரோமோ அசெட்டோ ∴பினோன் கிடைக்கிறது.

(ஆ) O-p-பதிலீட்டு அசெட்டோ ∴பினோன்கள்

அசெட்டைல் தொகுதி m-இடத்தில் நெறிப்படுத்தும் தன்மையது. ஆகையால் o-p,-பதிலீட்டு சேர்மத்தை அடைய நேர்வழியில் முடியாது. மறை முகமாய்த்தான் அடைய முடியும் p-நைட்ரோ அசெட்டோ ∴பினோனை p-நைட்ரோ டொலுவீனிலிருந்து அடைவதை கீழே காண்க.

CH_3, NO_2 (p-நைட்ரோ டொலுவீன்) $\xrightarrow{(1)\ Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4}$ $COOH$, NO_2 (p-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம்) $\xrightarrow{C_2H_5OH + HCl}$ $COOC_2H_5$, NO_2 $\xrightarrow[C_2H_5ONa]{CH_3COOC_2H_5}$ $COCH_2COOC_2H_5$, NO_2

↓ கீட்டோன் நீராற் பகுப்பு

$CO{\cdot}CH_3$, NO_2 (p-நைட்ரோ அசெட்டோ∴பீனோன்)

34–3. (b) ∴பென் அசைல் குளோரைடு (Phenacyl chloride)

மற்றொரு பெயர் ω-குளோரோ அசெட்டோ∴னோனை இதன் உருகுநிலை 59°C. அசெட்டோ ∴பினோனை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு குளோரினேற்றம் செய்தால் ∴பென் அசைல் குளோரைடு கிடைக்கிறது. பென்சீனையும் குளோரோ அசெட்டைல் குளோரைடுவையும் ∴பிரைடல் கிராப்ட்ஸ் வினைக்குட்படுத்தினாலும் ∴பென் அசைல் குளோரைடு கிடைக்கும்.

$$C_6H_6 + CH_2ClCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_2Cl + HCl$$

பென்சீன் | குளோரோ அசெட்டைல் குளோரைடு | ∴பென் அசைல் குளோரைடு

34-3 (c) ஃபீனோலிக் கீட்டோன்கள் (Phenolic ketones)

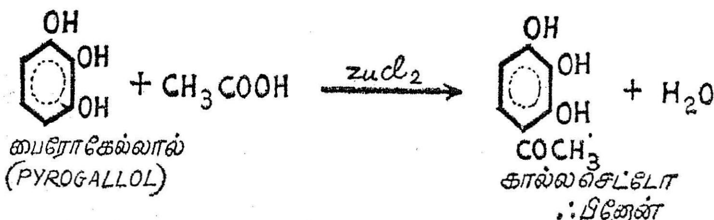
அனேக ஃபீனோலிக் கீட்டோன்கள் குளுக்கோஸைடுகளாக இயற்கையில் கிடைக்கின்றன.

தயாரிப்பு

(i) ஃபிரைஸ் அமைப்பு மாற்றம் (Fries rearrangement)

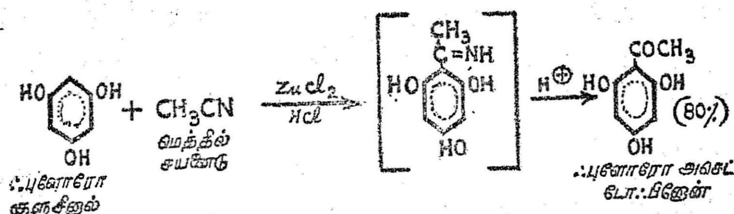
பல்ஹைட்ரிக் ஃபீனோல்களை அலிஃபாட்டிக் அமிலத்துடன். உருக்கிக் கிடைத்த சின்க் குளோரைடு முன்னிலையில், வினை புரியச் செய்தால் இம்மாற்றம் நடைபெறுகிறது.

பைரோகேல்லால் என்ற டிரை ஹைட்ரிக் ஃபீனோலையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் சின்க் குளோரைடு முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் கால்லசெட்டோ ஃபினோன் (gallacetophenone) விளைகிறது.



(ii) ஹூபன்-ஹோயிச் தொகுப்பு முறை (Houben-Hoesch synthesis)

இத் தொகுப்பில் பல் ஹைட்ரிக் ஃபீனோலான ஃபுளோரோ குளுசினோல் மெத்தில் சயனைடுவுடன் $ZnCl_2$—HCl முன்னிலையில் சுருக்க வினையில் ஈடுபட்டு ஃபுளோரோ அசெட்டோ ஃபினோன் (phloroacetophenone) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இம்முறை காட்டர்மன் ஃபீனோலிக் ஆல்டிஹைடு தொகுப்பு முறையை ஒத்தது. இம்முறைக்கு ஃபினோல் சேர்மத்தை உட்படுத்த முடியாது. இத் தொகுப்பில் CH_3 CNம் HClம் சேர்ந்து $CH_3CCl = NH$ என்ற இமிடோ குளோரைடுவை முதலில் இடைச் சேர்மமாகத் தருகின்றன. இந்த இடைச் சேர்மம் ஃபுளோரோ குளுசினோலுடன் வினையில் ஈடுபட்டு ஃபுளோரோ அசெட்டோ ஃபினோனைத் தருகிறது.

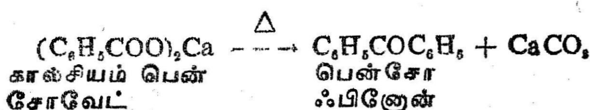


34-3. (b) பென்சோ ஃபிஞேன் (Benzophenone). $C_6H_5COC_6H_5$

இதை டைஃபினைல் கீட்டோன் என்றும் அழைக்கலாம்.

தயாரிப்பு முறைகள்

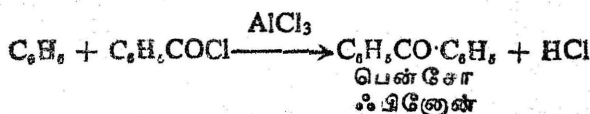
(i) கால்சியம் பென்சோவேட்டை காய்ச்சினுல் 30% விளைச்சலில் பென்சோ ஃபிஞேன் கிடைக்கும்.



$$(C_6H_5COO)_2Ca \xrightarrow{\Delta} C_6H_5COC_6H_5 + CaCO_3$$

கால்சியம் பென் சோவேட் — பென்சோ ஃபிஞேன்

(ii) பென்சாயில் குளோரைடுவை பென்சீனுடன் ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினைக்கு உட்படுத்தினுல் பென்சோ ஃபிஞேன் விளைகிறது. விளைச்சல் 80 சதவிதிதம்.

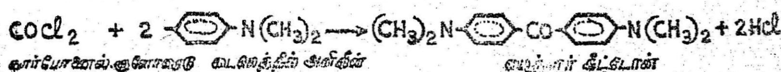


$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CO{\cdot}C_6H_5 + HCl$$

பென்சோ ஃபிஞேன்

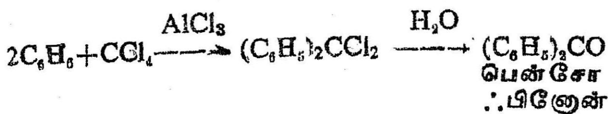
பென்சாயில் குளோரைடுக்கு பதிலாக கார்போனைல் குளோரைடுவை பயன்படுத்தலாம்.

கார்போனைல் குளோரைடு டை மெத்தில் அனிலீனுடன் வினை புரிந்து மைக்ளர் கீட்டோனைத் (Michler's ketone) தருகிறது.



கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவுக்கும் பென்சீனுக்கும் ஃபிரைடல்-கிராப்ட்ஸ் வினையை நிகழ்த்திக் கிடைத்த வினை

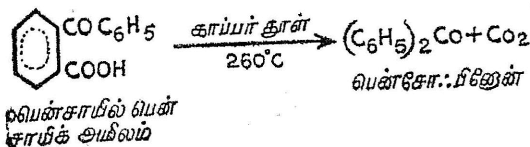
பொருளை நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் பென்சோஃபினோன் கிடைக்கும். விளைச்சல் 85% ஆகும்.



$$2C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2CCl_2 \xrightarrow{H_2O} (C_6H_5)_2CO$$

பென்சோ ∴பினோன்

(iii) O-பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலத்தை காப்பர் தூளுடன் 260°Cல் சூடுபடுத்தினால் பென்சோ ∴பினோன் கிடைக்கிறது.

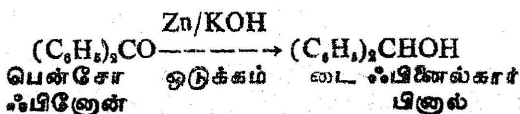


பண்புகள்

பென்சோஃபினோன் நிறமற்ற வாசனையுள்ள படிகமாகும். இருபடிக உருவத்தை (dimorphous) பெற்றது. நிலையுள்ளது. ராம்பிக் வடிவத்தில் உள்ளது. உருகுநிலை 49°C. இதைக் காய்ச்சி வடித்தால் நிலையற்ற தன்மையுள்ள மானோ கிளினிக் வடிவமாகிறது. இதன் உருகுநிலை 26°C. நிலையற்ற மானோ கிளினிக் வடிவம் எல்லா வெப்ப நிலையிலும் நிலையுள்ள வடிவமாக மாறுகிறது. நீரில் பென்சோ ∴பினோன் கரையாது. ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் கரையும். ஆக்சைமைக் கொடுக்கிறது. சயன்ஹைட்ரினையாவது பைசல்∴பைட்டு சேர்மத்தையாவது கொடுப்பதில்லை.

வினைகள்

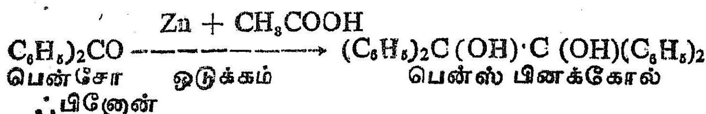
(i) சோடியம் ரசக்கலவை பென்சோ∴பினோனை பென்ஸ் ஹைட்ராலாக (benzhydrol) ஒடுக்குகிறது. பென்ஸ்ஹைட்ராலை டைபினைல் கார்பினால் என்றும் அழைக்கலாம். சோடியம் ரசக்கலவைக்கு பதில் சின்க்கையும் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக் சைடுவின் எத்தனால் கரைசலையும் பயன்படுத்தலாம்.



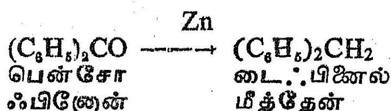
$$(C_6H_5)_2CO \xrightarrow{Zn/KOH} (C_6H_5)_2CHOH$$

பென்சோ ஃபினோன் — ஒடுக்கம் — டைஃபினைல்கார்பினால்

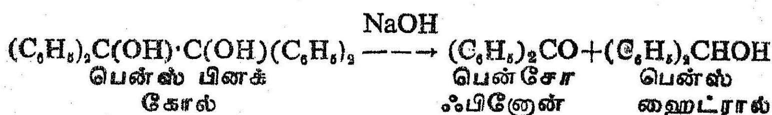
(ii) சின்க்கும் அசெட்டிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை பென்சோ ஃபினோன் சேர்மத்தை பென்ஸ் பினக்கோலாக (Benzpinacol) மாற்றுகிறது.



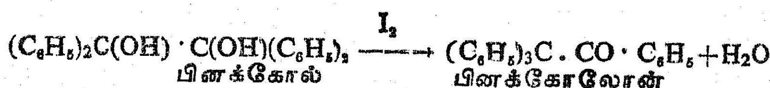
(iii) சின்க் தூளுடன் காய்ச்சினால் டைஃபினைல் மீத்தேன் விளைகிறது. பென்சோ ஃபினோன் சேர்மத்தை லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடும் அலுமினியம் குளோரைடும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினாலும் இதே விளை பொருள்தான் கிடைக்கிறது.



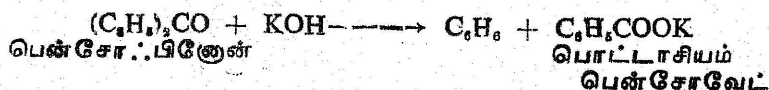
(iv) பென்ஸ்பினக்கோலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் பென்சோஃபினோனும், பென்ஸ்ஹைட்ராலும் கிடைக்கின்றன.



(v) பென்ஸ்பினக்கோலை அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலில் எடுத்துக்கொண்டு அயோடின் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் பினக்கோல்-பினக்கோலோன் அமைப்புமாற்றம் ஏற்பட்டு பென்சோ பினக்கோலோன் (benzopinacolone) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் உருகுநிலை 179°C. விளைச்சல் 99 சதவிகிதம்

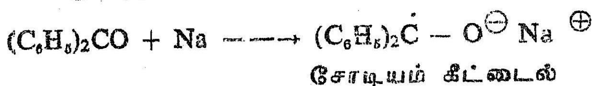


(vi) பென்சோஃபினோனை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் பென்சீனும், பொட்டாசியம் பென்சோவேட்டும் கிடைக்கும்.



(vii) *உலோக கீட்டைல்கள்* (metallic ketyls)

பென்சோஃபினோனை ஈதரில் கரைத்துக் கொண்டு சோடியத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஹைட்ரஜனை வெளிவிடாமல் பச்சை சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதுவே உலோக கீட்டைல் ஆகும். இது நீரால் பகுக்கப்பட்டு பென்சோஃபினோனையும், பென்ஸ்ஹைட்ராலையும் தருகிறது. உலோக கீட்டைல் உடனே அயோடின் அல்லது ஆக்சிஜனுடன் வினைபுரிவதால் தனி உறுப்பு நிலையில் இருப்பதாக கருதப்படுகிறது.

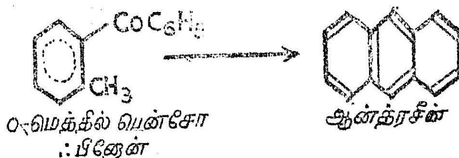


$$(C_6H_5)_2CO + Na \longrightarrow (C_6H_5)_2\dot{C} - O^{\ominus} Na^{\oplus}$$

சோடியம் கீட்டைல்

(viii) *எல்ப்வினை* (Elbs reaction)

கார்போனைல் தொகுதிக்கு o-இடத்தில் மெத்தில் அல்லது மெத்திலீன் தொகுதியையுடைய டைஅரைல் கீட்டோனை காய்ச்சினால் பல் கரு ஹைட்ரோ கார்பன்கள் விளைகின்றன. இதுவே-எல்ப் வினையாகும்.



34-4. *குயினோன்கள்* (Quinones)

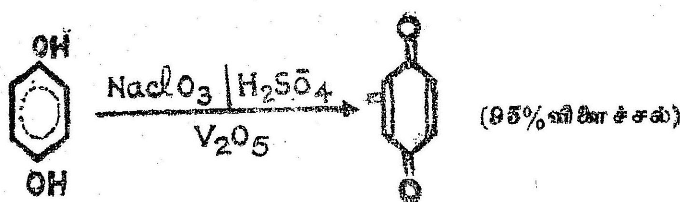
பென்சீன் கருவிலுள்ள இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை இரண்டு ஆக்சிஜன் அணுக்களால் பதிலீடு செய்து கிடைக்கப் பெற்ற சேர்மம். குயினோன்கள் ஆகும். *m*-குயினோன்கள் சாத்தியமில்லை. *m*-இடங்களில் இரண்டு கார்போனைல் தொகுதியை வைத்து கார்பனின் நான்கு இணைதிறனை சரிப்படுத்தமுடியாது. o-பென்சோ குயினோனும், p-பென்சோகுயினோனும் சாத்தியமாகும். புஷ்பிக்கும் செடிகளிலிருந்து குயினோனைப் பெறலாம்.

34-4. (a) *p-பென்சோகுயினோன்* (*p*-Benzoquinone)

இதை *p*–குயினோன் என்று கூறலாம்.

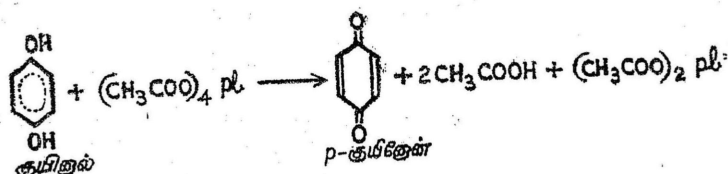
தயாரிப்பு

(i) குயினாலை சோடியம் குளோரேட்டு-சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் வனடியம் பென்ட்டாக்சைடு முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் *p*–பென்சோகுயினோன் விளைகிறது.

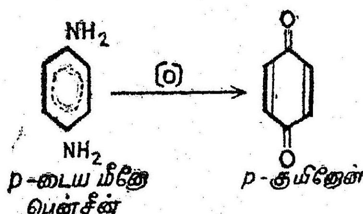


ஃபெர்ரிக் குளோரைடு அல்லது மாங்கனீசுடை ஆக்சைடு சல்ஃபூரிக் அமில கலவை அல்லது அமில டைகுரோமேட்டுவை ஆக்சிஜனேற்றும் கரணியாக பயன்படுத்தலாம்.

(ii) குயினோலை லெட் டெட்ரா அசெட்டேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் *p*-பென்சோ குயினோன் விளைகிறது.



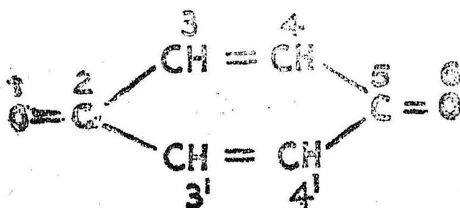
(iii) *p*–டை ஹைட்ராக்சி அல்லது *p*-டைய மீனோ அல்லது *p*-அமீனோ ஹைட்ராக்சி பென்சீன் சேர்மத்தை டைகுரோமேட்டு சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் *p*–குயினோன் விளைகிறது.



பண்புகள்

மஞ்சள் நிற படிக திண்மம். உருகுநிலை 116°C. சூடு செய்தால் பதங்கமாகும். குறிப்பான மணமுடையது. நீரில் குறைந்துக்கரையும். சூடு நீரில் நன்கு கரையும் ஆல்கஹால்

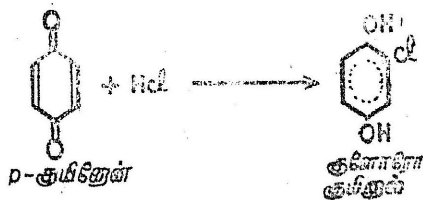
ஈதர் முதலிய கரிம கரைப்பான்களில் நன்றாகக் கரையும். குயினோனைத் தோல் பதனிடுவதற்கு பயன்படுத்துகிறார்கள். நீராவியால் ஆவியாகும் தன்மையது. p-பென்சோ குயினோனை வெளிச்சத்திலிட்டால் பழுப்பாக மாறுகிறது, p-குயினோனின் மஞ்சள் நிறம் அதன் குயினாய்டு அமைப்பாலானது. இதைக் குறுக்கு ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப்பிணைப்பு (crossed conjugated system) என்பர். இது அரோமேட்டிக் சேர்மமாக நடந்து கொள்ளவில்லை. α,β- தெவிட்டாத கீட்டோனாக நடந்து கொள்ளுகிறது.



வினைகள்

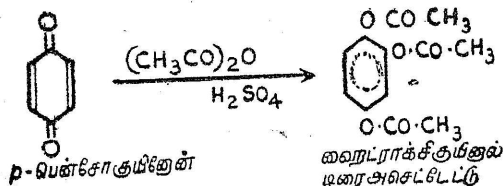
(i) குறித்த அளவு புரோமினுடன் 3, 4–டை புரோமோ வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. அதிக அளவு புரோமினுடன் 3, 4,-இடங்களும் புரோமினால் அடைபட்டு டெட்ராபுரோமோ வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது.

(ii) HCl உடன் p-குயினோன் கூட்டு சேர்ந்து குளோரோ குயினாலைக் (chloroquinal) கொடுக்கிறது.

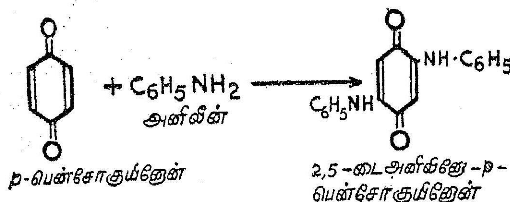


(iii) *தீயல் அசெட்டைலேற்றம்* (Thiele acetylation)

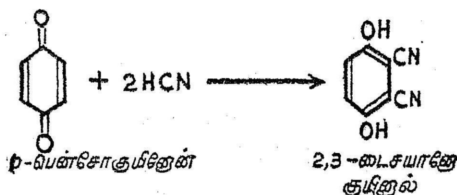
இவ்வினையில் p-பென்சோகுயினோன் அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து ஹைட்ராக்சிகுயினால் டிரை அசெட்டேட்டுவைத் தருகிறது.;



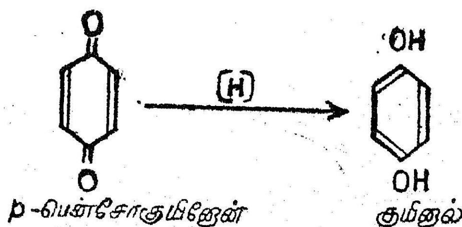
(iv) p-பென்சோகுயினேன் எத்தனல் கரைசலிலுள்ள ஓரிணை அல்லது ஈரிணை அமீனுடன் வினைபுரிந்து 2,5-கூட்டு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



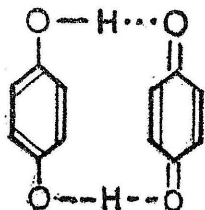
(v) ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் p-பென்சோகுயினேன் வினைபுரிந்து 2,3-டைய சயானோகுயினலைத்தருகிறது.



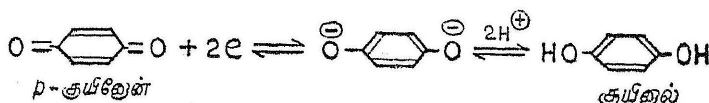
(vi) சல்ஃபூரஸ் அமிலம், ஹைட்ரஜன் சல்ஃபைடு, சோடியம் ஹைப்போசல்ஃபைட்டு முதலியவை p-பென்சோகுயினேனை குயினலாக ஒடுக்குகின்றன.



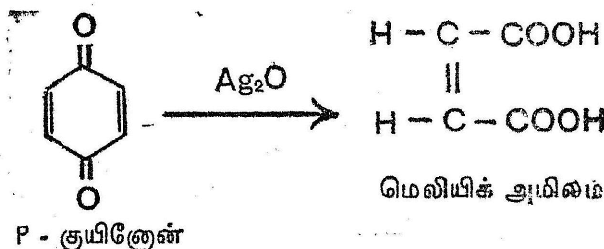
இவ்வினையில் இடைபொருளாக குயின் ஹைட்ரோன் (Quinhydrone) கிடைக்கிறது. ஒரு மூலக்கூறு *p*-பென்சோகுயினோனும், ஒரு மூலக்கூறு குயினாலும் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பால் பிணைக்கப்பட்ட சேர்மமாக குயின்ஹைட்ரோன் கருதப்படுகிறது. அதன் அமைப்பு நிட்சயிக்கப்படவில்லை.



p-பென்சோகுயினோன் சுலபமாக ஒடுக்கப்படுவதால் அது ஒரு ஆக்சிஜன் ஏற்றும் கரணியாக கொள்ளப்படுகிறது. பொட்டாசியம் அயோடைடுவின் அமிலக்கரைசலிலிருந்து அயோடினை வெளியேற்றுகிறது. குயினோனின் ஆக்சிஜனேற்றும் பண்பு கீழ்க்கண்ட வினையாலானதென்று கருதப்படுகிறது.

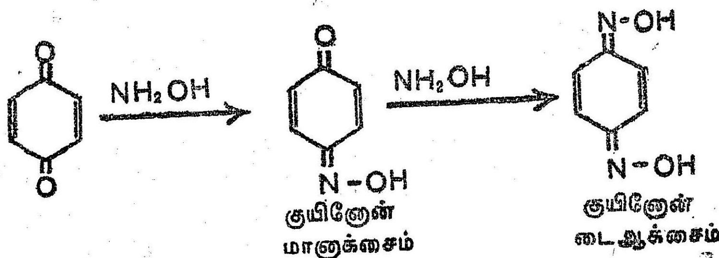


(vii) சில்வர் ஆக்சைடு *p*-குயினோனை ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்து மெலியிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது.



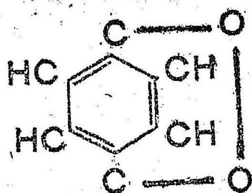
(viii) *p*-பென்சோகுயினோன் ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் இரு வித ஆக்சைம்களைக் கொடுக்கிறது. ஒரு மூலக்கூறு *p*-குயி

னோன் ஒரு மூலக்கூறு ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து மாஞக்சைமைத்தருகிறது. இது p-நைட்ரோசோ ஃபீனுலுடன் இயங்கு சமநிலையில் (tautomer) இருக்கிறது. இரண்டு சமான எடை ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினைபுரிந்து டை ஆக்சைமைத்தருகிறது. இது ஒரு மஞ்சள் நிற படிகதின்மம்.

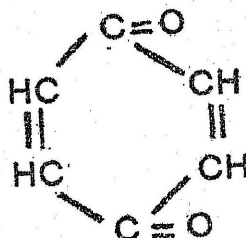


p-குயினோனின் அமைப்பு

(i) *p*-டை ஹைட்ராக்சி பென்சீனை மெதுவாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குயினோன் கிடைக்கிறது. குயினோனை ஒடுக்கினுல் குயினுல் விளைகிறது. அனேக *p*-பதிலீட்டு பென்சீன் வழி பொருள்கள் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் குயினோனைக் கொடுக்கின்றன. பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் *p*-டைகுளோரோ பென்சீனைத்தருகிறது. *p*-குயினோனின் பண்பறி, அளவறிபகுப்பு முறைகளிலிருந்து மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_6H_4O_2$ என அறியப்படுகிறது.



பென்சினுய்டு வாய்பாடு
கிரேப் (GRAEBE) 1867



குயினனுய்டு வாய்பாடு
ஃபிட்டிக் (FITTIG) 1863

மேலே கூறிய காரணங்களிலிருந்து அதன் அமைப்பு வாய்பாடு மேற்கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரண்டில் ஒன்ருகும்.

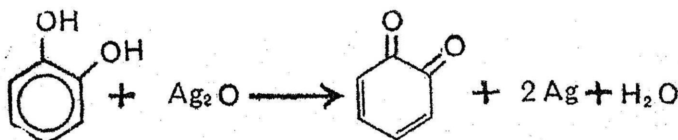
(ii) பென்சினாய்டு வாய்பாடு பர் ஆக்சைடு அமைப்பைப் பெற்றிருக்கிறது. இது குயினோனின் ஆக்சிஜனேற்றும் பண்பை காட்டுகிறது. ஆனால் இவ்வமைப்பின்படி *m*-குயினோன் சாத்தியமாகும். *m*-குயினோனே விளைவதில்லையாதலால் இவ்வாய்பாடு சரியில்லை. பிணைப்பு நீளம், புறவெளி அமைப்பு முதலியவை இவ்வாய்பாடுக்கு எதிராகவிருக்கிறது.

குயினோனானது ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் மானாக்சைம், டைஆக்சைம் என்ற இருவித சேர்மங்களை கொடுப்பதால் அது ஒரு டை கீட்டோனாக விருக்கவேண்டும். குளோரோஃபார்ம் கரைசலில் அறை வெப்ப நிலையில் சூரிய வெளிச்சம் இல்லாத பொழுது டைபுரோமைடு $C_6H_4O_2Br_2$, சேர்மத்தையும், டெட்ரா புரோமைடு $C_6H_4O_2Br_4$ சேர்மத்தையும் கொடுப்பதால் இரண்டு இரட்டைப்பிணைப்புகள் தான் உண்டு. மூன்று இரட்டைப் பிணைப்புகள் இல்லை எனத் தெரிகிறது. சில்வர் ஆக்சைடு குயினோனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து மெலியிக் அமிலத்தைக் கொடுப்பதால் குயினனாய்டு அமைப்பு சேர்மத்தில் இருக்கிறதெனத்தெரிகிறது. பியூட்டாடையீனுடன் டியல்ஸ் ஆல்டர்வினை (Diels-Alder reaction)யைத் தருவதால் O=C—C=O தொகுதி *p*-குயினோனில் இருக்கவேண்டுமெனத்தெரிகிறது. புறச்சிவப்பு நிறமாலையும் கார்போனைல் தொகுதியிருப்பதைக் காட்டுகிறது. பாரக்கர் மதிப்பு ஃபிட்டிக் வாய்பாடுக்கொப்ப இருக்கிறது. அதனுடைய நிறமும் குயினனாய்டு வாய்பாடை உறுதிப்படுத்துகிறது. இக்காரணங்களால் ஃபிட்டிக் வாய்பாடேசரியெனக் கொள்ளப்படுகிறது.

34-4. (b) O-பென்சோ குயினோன் (O-Benzoquinone) $C_6H_4O_2$

தயாரிப்பு

(i) கேட்டிக்கால் (catechol), நீரற்ற ஈதர் கரைசலில், அறை வெப்ப நிலையில், நீரற்ற சோடியம் சல்ஃபேட்டு முன்னிலையில், சில்வர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து o-பென்சோ குயினோனைத் தருகிறது. இவ்வினையில் விளையும் நீரை நீரற்ற சோடியம் சல்ஃபேட்டு உறிஞ்சுகிறது.



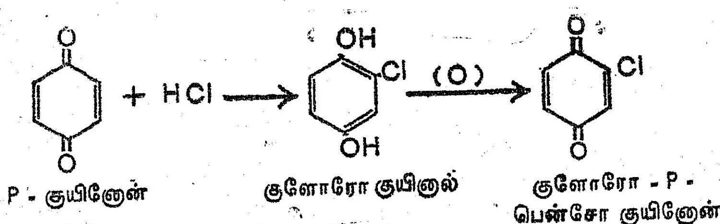
(ii) O-அமினோ ஃபினால் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் o-பென்சோ குயினோனைத் தருகிறது.

பண்புகள்

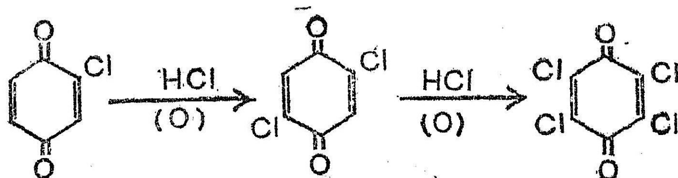
O-பென்சோ குயினோன் வெண்சிவப்பு படிக தகடுகளாக படிகிறது. 70°Cல் சிதைகிறது. சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கப்பட்டு கேட்டிக்காலைத் தருகிறது. மணமற்றது. ஆவியாக மாறாதது. நிறமற்ற வடிவம் ஒன்று தயாரிப்பின்பொழுது தோன்றினாலும் சீக்கிரமே சிவப்பு படிகமாக மாறிவிடுகிறது. o-பென்சோ குயினோன் பாரா குயினோனைவிட குறைந்த நிலைத் தன்மையையுடையது. சிறந்த ஆக்சிஜனேற்றம் கரணி. அமிலமாக்கப்பட்ட KI கரைசலிலிருந்து அயோடினை வெளியேற்றுகிறது.

34-4. (c) குளோரனில் (Chloranil) $C_6Cl_4O_2$

P-குயினோன் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து குளோரோ குயினால் (chloroquinol) அல்லது குளோரோ ஹைட்ரோ குயினோனைத் தருகிறது. குளோரோ குயினால் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் குளோரோ-p-பென்சோ குயினோனைத்



தருகிறது. குளோரோ-p-பென்சோ குயினோனை ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்து பிறகு ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து மறுபடியும் இவ்விரு வினைகளையும் திருப்பித் திருப்பிச் செய்தால் கடைசியாக குளோரனில் அல்லது டெட்ரா குளோரோ–p-பென்சோ குயினோன் (tetrachloro-p-benzoquinone) சேர்மம் விளைகிறது. பென்ட்டா குளோரோ ஃபினாலை (C_6Cl_5OH) நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் குளோரனில் விளைகிறது.



அனிலீன் அல்லது ∴பீனைல KClO$_3$+HCl கலவையால் ஆக்சிஜ னேற்றம் செய்தாலும் குளோரனில் கிடைக்கும்.

பண்புகள்

குளோரனில் காளான் கொல்லியாக (fungicide) பயன்படு கிறது. நல்ல ஆக்சிஜனேற்றும் கரணி கனிம ஆக்சிஜனேற்றும் கரணியை பயன்படுத்த முடியாத நிலையில் இதை பயன் படுத்த லாம். மஞ்சள் நிற தகடுகளாக படிகிறது. உருகுநிலை 290°C ஆல்கஹாலில் குறைவாக கரையும்.

விஞக்கள்

1. கீழ்க் கண்டவைகளை தயாரிப்பது எப்படி ?

(*a*) வானில்லின் (*d*) குளோரனில் (*c*) சின்னமிக் ஆல்டி ஹைடு (*d*) பென்சைல் ஆல்கஹால்.

2. பென்சால்டிஹைடுவை தயாரிப்பது எப்படி ? அசெட் டால்டிஹைடுவையும் ஒப்பிடுக.

3. பென்சோ குயிநோன்களை தயாரிப்பது எப்படி ? அவை களின் பண்புகள் யாவை ?

4. பென்சால்டிஹைடுவிலிருந்து (*a*) பென்சாயிக் அமிலம் (*b*) பென்சைல் ஆல்கஹால் (*c*) பென்சைலிடீன் குளோரைடு (*d*) பென்சாயின் (*e*) பென்சில் (*f*) மாண்டலிக் அமிலம் முதலிய வைகளை தயாரிப்பது எப்படி ?

5. குறிப்பு எழுதுக.

(*a*) ஹீபன்-ஹோயித் தொகுப்பு முறை (*b*) ∵பென்அசைல் குளோரைடு (*c*) வில்கிராட் விஜை (*d*) லெடரர்-மானஸ்விஜை (*e*) சாம்மலெட் விஜை (*f*) காட்டர்மன் கோச் விஜை (*g*) எல்ப் விஜை (*h*) உலோக கீட்டைல்கள் (*i*) பிப்பரனல்

6. டொலுவீனிலிருந்து பென்சால்டிஹைடுவை தயாரிப்பது எப்படி ? KOH, HCN, KCN, Cl$_2$ முதலியவைகளுடன் பென் சால்டிஹைடுவின் விஜை என்ன ?

35-அரோமேட்டிக் அமிலங்கள்

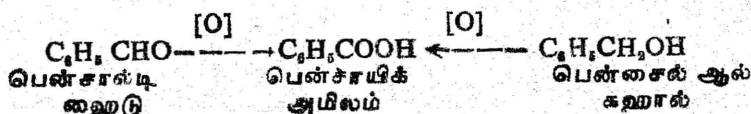
(Aromatic acids)

அரோமேட்டிக் ஹைட்ரோ கார்பன்களில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட H அணுக்களை -COOH தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்பட்ட சேர்மம் அரோமேட்டிக் கார்பாக்சிலிக் அமிலமாகும். கார்பாக்சி தொகுதி வளையத்துடன் இணைக்கப் பட்டிருக்கலாம் அல்லது பக்கத் தொடரில் இணைக்கப் பட்டிருக்கலாம். பென்சாயிக் அமிலத்தில், C_6H_5COOH, கார் பாக்சி தொகுதி வளையத்துடன் இணைக்கப் பட்டிருக்கிறது. ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தில், $C_6H_5CH_2COOH$, கார்பாக்சி தொகுதி பக்கத் தொடரில் இணைக்கப் பட்டுள்ளது. இருவகை அமிலங்களும் எஸ்டர்களையும், உப்புகளையும், நீரிலிகளையும் கொடுக்கின்றன. பென்சாயிக் அமிலத்திலுள்ள கார்பாக்சி தொகுதிக்கு, ஆர்த்தோ இடத்தில், $-NH_2$ தொகுதியைத் தவிர எந்த தொகுதியிருந்தாலும், அமிலத்துவத்தை அதிகரிக்கிறது. அரோமேட்டிக் அமிலங்கள் அலிஃபாட்டிக் அமிலங்களை விட அதிக உருகுநிலையை உடையவை. நீரில் குறைந்த கரை திறனை யுடையவை. அவைகளை சுலபமாக ஹாலஜனேற்றமும் நைட்ரோ ஏற்றமும் செய்யலாம்.

பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்

(i) ஆக்சிஜனேற்றம்

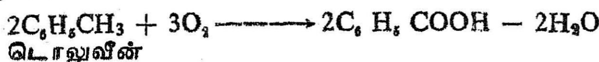
(அ) அரோமேட்டிக் ஆக்கஹால் அல்லது ஆல்டிஹைடுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன.



$$C_6H_5CHO \xrightarrow{[O]} C_6H_5COOH \xleftarrow{[O]} C_6H_5CH_2OH$$

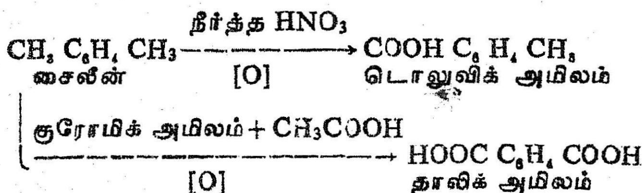
பென்சால்டிஹைடு — பென்சாயிக் அமிலம் — பென்சைல் ஆல்கஹால்

(ஆ) பென்சீனின் படி வரிசை சேர்மங்களால் டொலுவீன் எத்தில் பென்சீன் போன்றவைகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தாலும் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. பக்கத் தொடர் நீளமாகவிருந்தால் சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பக்கத்தொடர் இருப்பின் அதிக நீளமான தொடர் முதலில் ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்ய பயன்படும் கரணிகள் நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம், குரோமிக் அமிலம், காரபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல் முதலியன நீர்த்த நைட்ரிக் அமிலம் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பக்கத் தொடர் இருப்பினும் ஒரு தொடரை மாத்திரம் -COOH தொகுதியாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்கிறது. மற்ற இரண்டு ஆக்சிஜனேற்றும் கரணிகளும் எல்லா பக்கத் தொடர்களையும் ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்கின்றன.



$$2C_6H_5CH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2C_6H_5COOH - 2H_2O$$

டொலுவீன்



$$CH_3C_6H_4CH_3 \xrightarrow[\text{[O]}]{\text{நீர்த்த } HNO_3} COOH\,C_6H_4CH_3$$

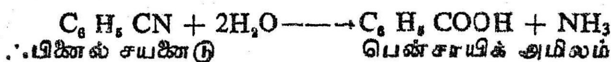
சைலீன் — டொலுவிக் அமிலம்

$$\xrightarrow[\text{[O]}]{\text{குரோமிக் அமிலம்} + CH_3COOH} HOOC\,C_6H_4COOH$$

தாலிக் அமிலம்

(ii) *நீராற் பகுப்பு*

அரைல் நைட்ரைலை நீராற்பகுத்து அரோமேட்டிக் அமிலத்தை கிடைக்கப் பெறலாம்.

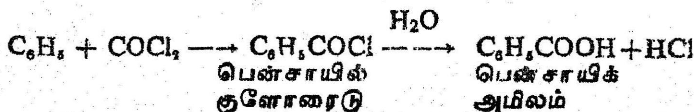


$$C_6H_5CN + 2H_2O \longrightarrow C_6H_5COOH + NH_3$$

ஃபினைல் சயனைடு — பென்சாயிக் அமிலம்

(iii) *ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினை*

கார்போனைல் குளோரைடுவும் ஹைட்ரோ கார்பனும் நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினை புரிந்து அமில குளோரைடுவை தருகின்றன. அமில குளோரைடுவை நீராற் பகுத்தால் அமிலம் கிடைக்கிறது. கார்போனைல் குளோரைடுவை அதிக அளவில் எடுத்துக் கொள்ள வேண்டும். இல்லாவிடில் கீட்டோன் விளையும்.

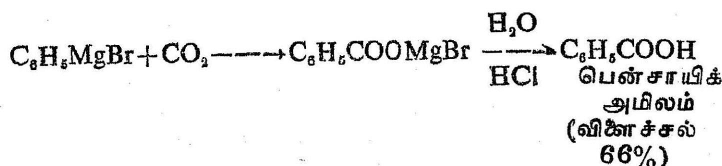


$$C_6H_6 + COCl_2 \longrightarrow C_6H_5COCl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH + HCl$$

பென்சாயில் குளோரைடு — பென்சாயிக் அமிலம்

(iv) கிரிக்ஞர்டு வினை

அரைல் மெக்னிசீயம் புரோமைடு நீரற்ற ஈதரில், திடநிலை லுள்ள கார்பன் டை ஆக்சைடுவுடன், அறை வெப்பநிலையில் வினை புரிந்து கிடைத்த வினைபொருளை நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நீராற் பகுந்தால் அரோமேட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5MgBr + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOMgBr \xrightarrow[HCl]{H_2O} C_6H_5COOH$$

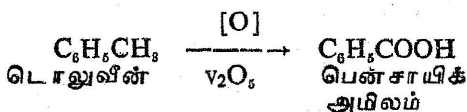
பென்சாயிக் அமிலம் (வினைச்சல் 66%)

35-1. *பென்சாயிக் அமிலம்* (Benzoic acid) C_6H_5COOH.

சாம்பிராணி அல்லது பென்சாயின் என்ற பிசினில் 20லிருந்து 40 சதவிகிதம் வரையில் கிடைக்கிறது. பெரும் பாலும் பென்சைல் எஸ்ட்டராக. $C_6H_5COOH_2C.C_6H_5$, கிடைக் கிறது. குதிரையின் சிறு நீரில் பென்சாயிக் கிளைசீன் (ஹிப்பூரிக் அமிலம்) சேர்மமாக கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) டொலுவீன் ஆவியையும் காற்றையும் 400°Cல் வைக் கப்பட்டுள்ள வனடியம் பென்ட்டாக்சைடு வினைவேக மாற்றி யின் மீது செலுத்தி பென்சாயிக் அமிலத்தை பெருமளவில் தயாரிக்கிறார்கள். வினைவேக மாற்றியாக ஸ்டானிக் வானடேட் அல்லது கோபால்ட் நாப்தினேட்டுவை 150°Cல் பயன்படுத் தலாம்.



$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[V_2O_5]{[O]} C_6H_5COOH$$

டொலுவீன் பென்சாயிக் அமிலம்

(ii) புரோமோ பென்சீனையும் லித்தியம் உலோகத்தையும் உலர்ந்த ஈதரில் வினைபுரியச் செய்து ஃபினைல் லித்தியம், C_6H_5Li கிடைக்கப்பெறுகிறது. இச்சேர்மம். CO_2வுடன் வினைபுரிந்து லித்தியம் பென்சோவேட்டைத் தருகிறது. லித்தியம் பென்சோ வேட் கனிம அமிலத்தால் நீராற் பகுக்கப்பட்டு பென்சாயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_5Br + 2Li \longrightarrow C_6H_5Li + LiBr$$
ஃபினைல்லித்தியம்

$$C_6H_5Li + CO_2 \longrightarrow C_6H_5COOLi$$
லித்தியம் பென்சோவேட்

$$C_6H_5COOLi + HCl \longrightarrow C_6H_5COOH + LiCl.$$
பென்சாயிக் அமிலம்

(iii) *சோதனைச்சாலை முறை*

3 கி. பென்சைல் குளோரைடுவையும் 25 க, செ. மீ. 10% சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலையும் குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு ஆவி மீள் குளிர் கலத்தைப் பொருத்தி கொதிக்க வைக்க வேண்டும். கொதிக்கும் பொழுது 5 கி. பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவை 75 க. செ. மீ. நீரில் கரைத்து மெதுவாக 2 மணி நேரத்தில் சொட்டு சொட்டாக சேர்க்க வேண்டும். மாங்கனீசு டை ஆக்சைடு பிரிகிறது. 10 கிராம் சோடியம் சல்ஃபைட்டுவும் 50 க. செ. மீ. அடர் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையுடன் வினைபொருள்களை வினை புரியச் செய்தால் மாங்கனீசு டை ஆக்சைடு கரைந்து விடுகிறது. பென்சாயிக் அமிலம் வீழ்படிவாகிவிடுகிறது. பென்சாயிக் அமிலத்தை குளிர வைத்து வடிகட்டிப் பிரித்து கொதிக்கும் நீரில் கரைத்துப் படிகமாக்கி தூய்மையாக்கப்படுகிறது.

$$2C_6H_5CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5CH_2OH + 2NaCl + CO_2$$
பென்சைல் குளோரைடு — பென்சைல் ஆல்கஹால்

$$3C_6H_5CH_2OH + 4KMnO_4 \longrightarrow 3C_6H_5COOK + KOH + 4MnO_2 + 4H_2O$$
பொட்டாசியம் பென்சோவேட்

(iv) *வியாபார முறை*

குளோரினை, கொதிக்கும் டொலுவீன் வழியாக, எடை மாற்றம் இருக்கும் வரை செலுத்தினுல் பென்சோ டிரை குளோரைடு (benzotrichloride) விளைகிறது. இதை 50°Cல் கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடு-இரும்புத்தூள் கலவையுடன் சேர்த்து சுட வைத்தால் கால்சியம் பென்சோவேட் கிடைக்

கிறது. இதை நீர்த்த கனிம அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்து பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

நுரைக்கல்லில் (pumice) படிய வைத்த சின்க் குளோரைடுவுடனும் நீருடனும் சேர்த்து பென்சோ டிரை குளோரைடுவை 110—115°Cல் கொதிக்க வைத்தால் நேராகவே பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

$$\underset{\text{டொலுவீன்}}{C_6H_5CH_3} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{பென்சோ டிரை குளோரைடு}}{C_6H_5CCl_3} \xrightarrow[Ca(OH)_2]{H_2O} \underset{\text{கால்சியம் பென்சோவேட்}}{(C_6H_5COO)_2Ca}$$

$$(C_6H_5COO)_2Ca \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{பென்சாயிக் அமிலம்}}{C_6H_5COOH}$$

(v) நாப்தலீனை, வனேடியம் பென்ட்டாக்சைடு வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில், காற்றினல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமில நீரிலி விளைகிறது. இதை குரோமியம் O-தாலேட்டுவும் டை சோடியம் O-தாலேட்டுவும் சேர்ந்த கலவையுடன், நீராவியால், 200°Cல் சூடுபடுத்தினல் தாலிக் அமிலம் சுடுநீரில் கரைந்து நீங்குகிறது. பென்சாயக் அமிலம் பதங்கமாகிப் பிரிகிறது.

$$\underset{\text{தாலிக் அமில நீரிலி}}{C_6H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{பென்சாயிக் அமிலம்}}{C_6H_5COOH} + CO_2$$

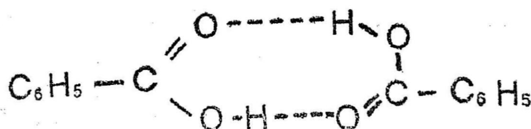
குறிப்பு

அமிலப் பொதுத் தயாரிப்பு முறைகள்யாவும் பென்சாயிக் அமில தயாரிப்புக்குப் பொருந்தும்.

பண்பும் பயனும்

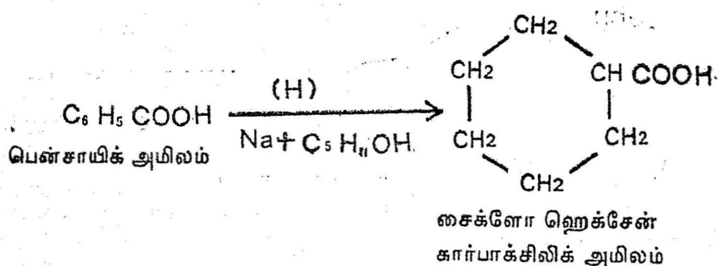
பென்சாயிக் அமிலம் வெண்மை நிறமானது. பளபளப்பான திண்மம். உருகுநிலை 121°C. நீரில் சொற்பமாக கரையும் சூடான நீரில் சுலபமாக கரையும். ஈதர், ஆல்கஹால் முதலிய

கரிம நீர்மங்களில் கரையும். 100°Cல் பதங்கமாகிறது. நீராவியால் ஆவியாகும் தன்மையது. ஆவி தொண்டையை பாதிக்கிறது. தொண்டையிலுள்ள கிருமியை கொல்லும் சக்தி வாய்ந்தது. சோடியம் பென்சோவேட் ஆகாரத்தை பாதுகாக்கும் தன்மையது. அதிகமாக உட்கொண்டால் யூரிக் அமிலத்தை அகற்றும். அமிலம் இருபடியாக ஹைட்ரோ கார்பன் கரைசலில் இருக்கிறது. இருபடி ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலானது.

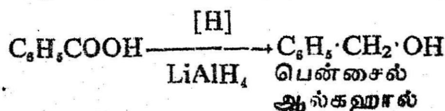


வினைகள்

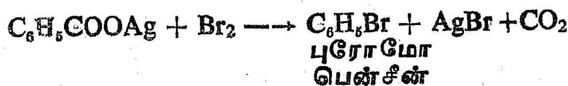
அதனுடைய உலோக உப்புகள் நீரில் கரைகின்றன. சோடாலைமுடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் பென்சாயிக் அமிலம் பென்சீனைத் தருகிறது. ∴பெர்ரிக் குளோரைடுவுடன் நடுநிலையிலுள்ள பென்சோவேட் கரைசலை வினை புரியச் செய்தால் ஃபெர்ரிக் பென்சோவேட் என்ற பழுப்பு நிற வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. ஆல்கஹாலுடன் எஸ்டரையும், பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் அமில குளோரைடுவையும் தருகிறது. அமோனியாவுடன் வினை புரிந்து பென்சமைடு $C_6H_5CONH_2$ வைத் தருகிறது. சோடியமும் கொதிக்கும் அமைல் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் சைக்ளோ ஹெக்சேன் கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கினால் பென்சைல் ஆல்கஹால் விளைகிறது.



உலர்ந்த சில்வர் பென்சோவேட்டை கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவில் தொங்க விட்டுக் கொண்டு புரோமினுடன் வினைபுரியச் செய்தால் புரோமோ பென்சீன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5COOAg + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + AgBr + CO_2$$

புரோமோ
பென்சீன்

பண்பறிசோதனை

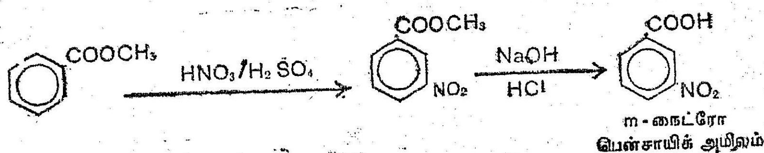
(i) நடுநிலையிலுள்ள பென்சோவேட் கரைசல் ஃபெர்ரிக் குளோரைடுவுடன் பழுப்பு நிற வீழ்படிவைத் தருகிறது. (ii) சுடு நீரில் கரைகிறது. குளிரவிட்டால் பளபளப்பான வெண்மை நிற தகடு போன்ற படிகங்கள் தோன்றுகின்றன. (iii) சுண்ணும்புடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினுல் பென்சீன் ஆவி வெளி வருகிறது.

35-1. (a) *பென்சாயிக் அமிலத்தின் பதிலீட்டு வழிப் பொருள்கள்*

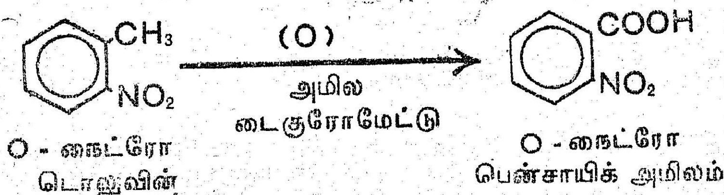
கார்பாக்சி தொகுதி பென்சீன் வளையத்தின் கிளர்வு நீக்கியாக விருப்பதால் பதிலீடு சற்று கடினம்.

(i) *நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலங்கள்*

மெத்தில் பென்சோவேட்டை நேர் முறையில் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்து நீராற் பகுத்து m-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

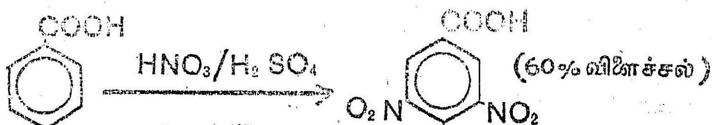


O, p-டொலுவீன அமில டை குரோமேட்டால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து முறையே O-, p-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது



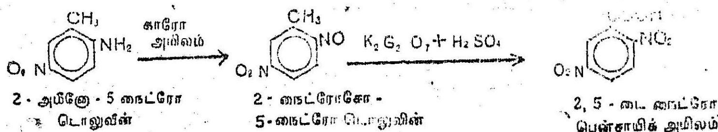
3, 5, டை நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம்

பென்சாயிக் அமிலத்தை புகையும் நைட்ரிக் சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 3, 5-டை நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதன் உருகு நிலை 204°C.



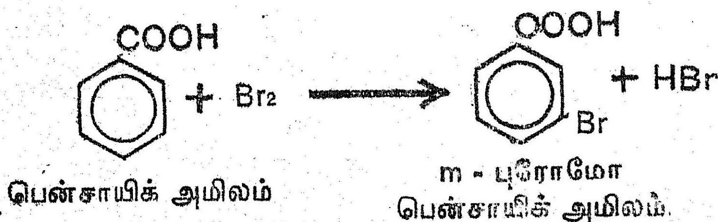
2, 5-டை நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம்

2-அமினோ-5-நைட்ரோ டொலுவினை பொட்டாசியம் பர்சல்ஃபேட்டு சல்பூரிக் அமிலக்கலவையால் (காரோ அமிலம்) ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பிறகு பொட்டாசியம் டை குரோமேட்டு சல்ஃபூரிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் 60% விளைச்சலில் 2, 5-டை நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



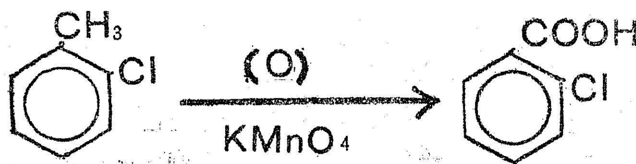
ஹாலஜன் பதிலீட்டு அமிலங்கள்

எலெக்ட்ரான் கவர் காரணிகளான குளோரின், புரோமின், நைட்ரிக் அமிலம், சல்ஃபூரிக் அமிலம் முதலியவை பென்சாயிக் அமிலத்துடன் வினைபட்டு m-வழிப்பொருளைக் கொடுக்கின்றன.

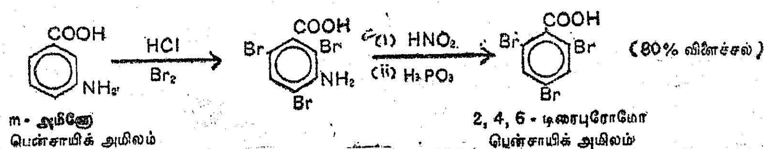


பென்சாயிக் அமிலத்தை சிறிதளவு சில்வர் சல்ஃபேட்டை யுடைய அடர் சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு அயோடினை சேர்த்தால் m-அயோடோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வினைக்கு அயோடோனியம் அயனி, $H_2OI^{\oplus}$ காரணமென கருதப்படுகிறது.

O-, p-பதிலீட்டு பென்சாயிக் அமிலங்களை டொலுவீன் வழிப்பொருளின் ஆக்சிஜனேற்றத்தால் பெறலாம். அல்லது அந்தந்த அமீனோ பென்சாயிக் அமிலத்திலிருந்து டையசோனியம் உப்பு வழியாகப் பெறலாம்.



2, 4, 6-டிரைபுரோமோ பென்சாயிக் அமிலம்

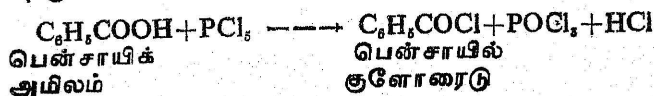


35-1 (b) பென்சாயில் குளோரைடு (Benzoyl chloride)



தயாரிப்பு

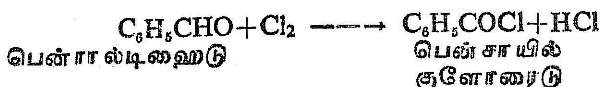
(i) உலர்ந்த பென்சாயிக் அமிலத்தை அதிக அளவு பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடு அல்லது தயோனைல் குளோரைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் பென்சாயில் குளோரைடு வடிகிறது.





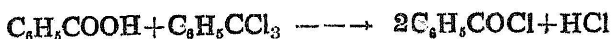
$$C_6H_5COOH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5COCl + HCl + SO_2$$

(ii) குளோரினை கொதிக்கும் பென்சால்டிஹைடுவின் வழியாக செலுத்தினால் HCl வெளிவரும் பென்சாயில் குளோரைடு விளையும். HCl வெளி வருவது நிற்கும் வரை குளோரினை செலுத்த வேண்டும். இது ஒரு வியாபார முறையாகும்.



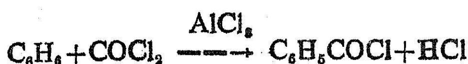
$$\underset{\text{பென்சால்டிஹைடு}}{C_6H_5CHO} + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{பென்சாயில் குளோரைடு}}{C_6H_5COCl} + HCl$$

(iii) பென்சாயிக் அமிலத்தை பென்சோடிரை குளோரைடுவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் பென்சாயில் குளோரைடு விளைகிறது.



$$C_6H_5COOH + C_6H_5CCl_3 \longrightarrow 2C_6H_5COCl + HCl$$

(iv) கார்போனைல் குளோரைடுவை பென்சீனுடன் நீரற்ற அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினையால் பென்சாயில் குளோரைடு கிடைக்கிறது.



$$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCl + HCl$$

பண்புகள்

பென்சாயில் குளோரைடு ஒரு எண்ணெய் நீர்மம். கொதிநிலை 198°C. அடர்த்தி எண் 1·21 நெடியுள்ள மணமுடையது. ஆவியானது கண்ணில் நீரை வருவிக்கும் தன்மையது. சுடுநீரும், நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலும், பென்சாயில் குளோரைடுவை நீராற் பகுத்து பென்சாயிக் அமிலமாக மாற்றுகின்றன. பென்சாயில் குளோரைடுவின் சைலீன் கரைசலை ஹைட்ரஜனால் நஞ்சுள்ள பல்லாடியத்தின் (Poisoned palladium) முன்னிலையில் ஒடுக்கினால் பென்சால்டிஹைடு நல்ல விளைச்சலில் கிடைக்கும்.

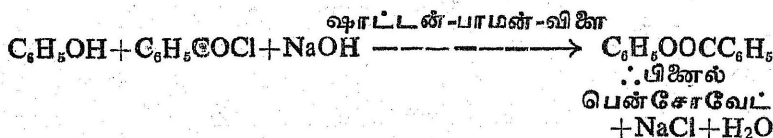
பென்சாயில் ஏற்றம் (Benzoylation)

—OH, $—NH_2$, —NH—, தொகுதிகளையுடைய சேர்மங்களுடன் பென்சாயில் குளோரைடு வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜனுக்கு பதிலாக $C_6H_5CO—$ என்ற பென்சாயில் தொகுதி புகுகிறது. இம்மாதிரி கிடைத்த பென்சாயில் வழிப்பொருள் படிகதிண்மமாக

விருப்பதால் அதன் உருகுநிலையிலிருந்து எடுத்துக் கொண்ட சேர்மத்தை கண்டுபிடிக்கமுடிகிறது. அசெட்டைல் வழிப் பொருளை விட பென்சாயில் வழிப்பொருள் அதிக உருகுநிலையை யுடையது. குறைந்த கரையும் தன்மையையுடையது. ஆகை யால் பென்சாயில் வழிப்பொருளே அதிகமாக ஆய்வு முறை களில் நாடப்படுகிறது. பென்சாயிலேற்றம் செய்யும் முறையை கீழே காண்க :

சேர்மத்தை தேவைக்குமேல் அதிக அளவிலுள்ள 10% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் எடுத்துக்கொண்டு அத் துடன் தேவையான அளவு பென்சாயில் குளோரைடுவை சேர்த்து சுமார் 15 நிமிடங்கள் குலுக்க வேண்டும். இவ்வினைக்கு ஷாட்டன்-பாமன் வினை (Schotten-Baumann reaction) என்று பெயர். குலுக்கியபிறகு பென்சாயில் வழிப்பொருள் படிகமாக படிகிறது. சோடியம் பென்சோவேட் கரைசலில் இருக்கிறது. இது எஞ்சியுள்ள பென்சாயில் குளோரைடுவும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவும் வினைபுரிவதால் உண்டானதாகும்.

சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுக்கு பதிலாக பிரிடீனை பயன் படுத்தலாம். பென்சாயில் குளோரைடு படிக வழிப்பொருளை கொடுக்கத்தவறினல், *p*-நைட்ரோ பென்சாயில் குளோரை டுவை அதற்கு பதிலாக முயற்சிக்கலாம்.



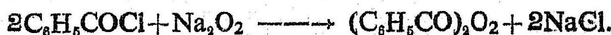
$$C_6H_5OH + C_6H_5COCl + NaOH \xrightarrow{\text{ஷாட்டன்-பாமன்-வினை}} C_6H_5OOCC_6H_5 + NaCl + H_2O$$

(பினைல் பென்சோவேட்)

35-1 (c) *பென்சாயில் பர்ஆக்சைடு* (Benzoyl peroxide), $(C_6H_5CO)_2O_2$.

தயாரிப்பு

பென்சாயில் குளோரைடு அல்லது பென்சாயிக் அமில நீரிலியை பனிக்கட்டி வெப்ப நிலையிலுள்ள நீரிய சோடியம் பர் ஆக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரிவித்தால் பென்சாயில் பர் ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.

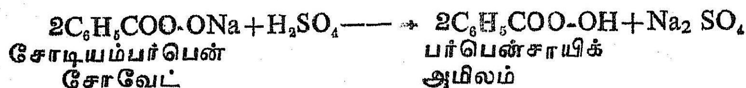


$$2C_6H_5COCl + Na_2O_2 \longrightarrow (C_6H_5CO)_2O_2 + 2NaCl.$$

பண்புகள்

பென்சாயில் பர்ஆக்சைடு நிலையானது. வெள்ளை திண்மம். உருகுநிலை 104°C. மாவுகளை வெளுக்க பயன்படுகிறது. 110°Cல்

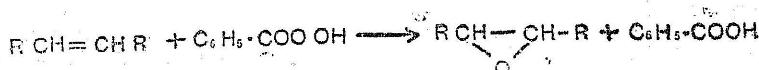
இரண்டு C_6H_5COO- தனி உறுப்புகளாக பிரிகிறது. இது பல படிவினைகளைத் தூண்ட பயன்படுகிறது. பென்சாயில் பர் ஆக்சைடு சோடியம் ஈத்தாக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து சோடியம் பர்பென்சோவேட்டைத் தருகிறது. இது குளிர்ந்த அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து பர்பென்சாயிக் அமிலத்தைத் தருகிறது. இதன் உருகுநிலை 41°C.



$$2C_6H_5COO\text{-}ONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_5COO\text{-}OH + Na_2SO_4$$

சோடியம்பர்பென் சோவேட் — பர்பென்சாயிக் அமிலம்

இதை ஒன்று விட்ட இரட்டை பிணைப்பில்லாத தனி இரட்டைப் பிணைப்பை அறிய பயன் படுத்துகிறார்கள். இரட்டைப் பிணைப்பை இது எத்திலீன் ஆக்ஸைடு வழிப் பொருளாக மாற்றுகிறது.



$$RCH{=}CHR + C_6H_5\cdot COOOH \longrightarrow RCH\underset{O}{—}CH\text{-}R + C_6H_5\cdot COOH$$

35-1 (d) *பென்சாயிக் அமில நீரிலி* $(C_6H_5CO)_2O$

பென்சாயில் குளோரைடுவையும் உலர்ந்த சோடியம் பென்சோவேட்டையும் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் பென்சாயிக் அமில நீரிலி விளையும் அல்லது பென்சாயிக் அமிலத்தை அதிக அளவு அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சேர்ந்து காய்ச்சி வடித்தாலும் பென்சாயிக் அமில நீரிலி கிடைக்கும்.



$$C_6H_5COCl + C_6H_5COONa \longrightarrow (C_6H_5CO)_2O + NaCl$$

பென்சாயில் குளோரைடு — சோடியம்பென் சோவேட் — பென்சாயிக் அமில நீரிலி

பென்சாயிக் அமில நீரிலி ஒரு வெள்ளை படிக தண்மம். உருகுநிலை 42°C. அசெட்டிக் அமில நீரிலியை விட மெதுவாக வினைபுரியும், குளிர்ந்த நீருடன் வினைபுரியாது. கொதிக்கும் நீருடன் வினை புரிந்து பென்சாயிக் அமிலமாகமாறுகிறது. ஆல்கஹால், ஃபினால், அமீன் முதலியவைகளை பென்சாயிலேற்றம் செய்கிறது.

35-1 (e) *பென்சமைடு* (Benzamide), $C_6H_5CONH_2$

தயாரிப்பு

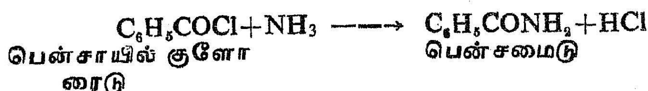
(i) அமோனியம் பென்சோவேட்டை குழாயில் வைத்து உருக்கிமூடி பிறகு காய்ச்சினால் பென்சமைடு விளைகிறது.



$$C_6H_5COONH_4 \longrightarrow C_6H_5CONH_2 + H_2O$$

அமோனியம் பென் சோவேட்டு — பென்சமைடு

(ii) அறை வெப்ப நிலையில் அடர்ந்த நீரிய அமோனியா கரைசலை பென்சாயில் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் பென்சமைடு கிடைக்கிறது.

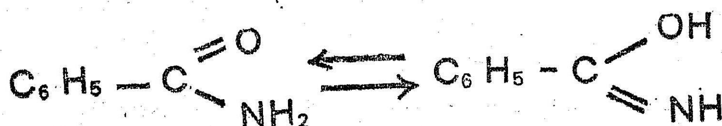


(iii) ∴பினைல் சயனைடுவை ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவின் நீர்த்த காரக் கரைசலால் 65°Cல் பகுதி நீராற்பகுப்புக்கு உட்படுத்தினால் பென்சமைடு விளைகிறது.



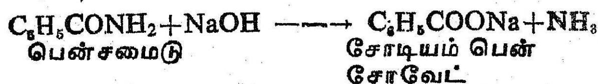
பண்புகள்

பென்சமைடு வெள்ளையானது. தகடு போன்ற திண்மமாக படிகிறது. உருகுநிலை 130°C. சுடு நீரில் கரையும். தண்ணீரில் கரையாது. பென்சமைடு இயங்கு சமநிலையில் இரு வடிவத்திலிருப்பதாக கருதப்படுகிறது. அது O-ஈதரையும், N-ஈதரையும் கொடுக்கிறது.

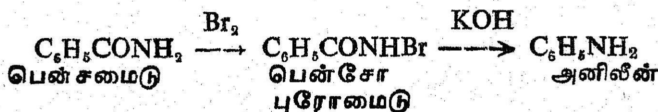


வினைகள்

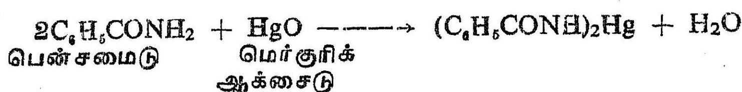
(i) அமிலங்களாலும், மிகச் சுலபமாக காரக்கரைசல்களாலும் நீராற் பகுப்புக்கு உட்படுகிறது.



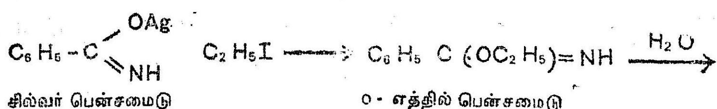
(ii) புரோமின் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையால் அனிலீனாக மாற்றப்படுகிறது.



(iii) மெர்குரிக் ஆக்சைடுவுடன் வினைபுரிந்து மெர்குரிபென் சமைடுவைத் தருகிறது.

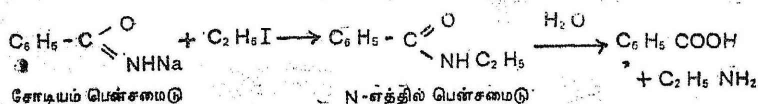


(iv) பென்சமைடுவின் சில்வர் உப்புவை எத்தில் அயோடைடுவுடன் வினை புரிவித்தால் O-எத்தில் பென்சமைடு கிடைக்கிறது. இது ஒரு O-ஈதர். இதை நீராற்பகுத்தால் பென்சாயிக் அமிலம், ஆல்கஹால், அமோனியா முதலியவை கிடைக்கின்றன.



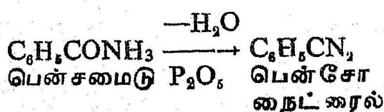


(v) பென்சமைடுவின் சோடியம் உப்புவை எத்தில் அயோடைடுவுடன் வினை புரிவித்தால் N-எத்தில் பென்சமைடு கிடைக்கிறது. இது ஒரு N-ஈதர் இதை நீராற் பகுத்தால் பென்சாயிக் அமிலமும் எத்தில் அமீனும் உண்டாகின்றன.



(vi) பென்சோநைட்ரைல்

பென்சமைடுவை பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடுவுடன் காய்ச்சி வடித்தால் ஃபினைல் சயனைடு அல்லது பென்சோநைட்ரைல் கிடைக்கிறது. இதை டையசோ உப்புகளிலிருந்து சாண்ட்மேயர் வினையால் பெறலாம். பொட்டாசியம் பென்சீன் சல்ஃபோனேட்டை பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் காய்ச்சியும் பெறலாம். பென்சோ நைட்ரைல் ஒரு எண்ணெய். கொதிநிலை 190°C. நீராற் பகுத்தால் பென்சாயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கும். ஒடுக்கினால் பென்சைல் அமீனைக் கொடுக்கும்.



$$C_6H_5CN + 2\,H_2O \longrightarrow C_6H_5COOH + NH_3$$

பென்சோ நைட்ரைல் → பென்சாயிக் அமிலம்

$$C_6H_5CN + 4\,H \longrightarrow C_6H_5CH_2NH_2$$

பென்சோ நைட்ரைல் → பென்சைல் அமீன்

35-2. *ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம்* (Anthranilic acid) $C_6H_4(NH_2)COOH$

இதன் வேதிப் பெயர் o-அமினோ பென்சாயிக் அமிலம். 1841-ஆம் ஆண்டில் இண்டிகோவை காரத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சிப் பெறப்பட்டது. மல்லிகைப்பூவில் மெத்தில் ஈதராக கிடைக்கிறது. இது இண்டிகோ தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

தயாரிப்பு

(i) *தொழில் முறை :* தாலிமைடு (phthalimide) வையும் காரசோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டுவையும் 80°Cல் வினை புரியச் செய்தால் ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது ஹாஃப்மன் அமீன் தயாரிப்பு முறையாகும்.

$$C_6H_4(CO)_2NH \xrightarrow{NaOH} C_6H_4(COONa)(CONH_2) \xrightarrow{NaOCl} C_6H_4(COONa)(NH_2) \xrightarrow{HCl} C_6H_4(COOH)(NH_2)$$

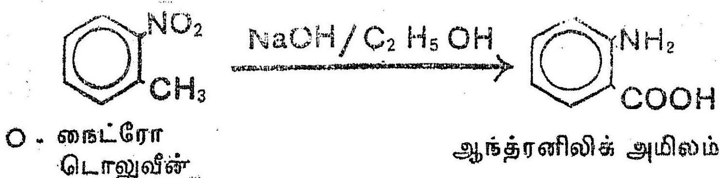
தாலிமைடு → ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம்

(ii) o-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலத்தை வெள்ளீய — அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் o-அமினோ பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கும்.

$$C_6H_4(NO_2)(COOH) \xrightarrow{Sn\,/\,HCl} C_6H_4(NH_2)(COOH)$$

O - நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் → ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம்

(iii) o-நைட்ரோ டொலுவீனை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் சேர்ந்து சூடுபடுத்தினால், ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம் விளைகிறது. மூலக்கூறுவின் உள் ஆக்சிஜனேற்ற வினையாகும் இது.



பண்புகள்

வெண்ணிற திண்மம். உருகுநிலை 145°C. நீரிலும் ஆல்க ஹாலிலும் சிறிது கரையும். நீரியக் கரைசல் இனிக்கிறது. சூடு செய்தால் அனிலீனையும், CO_2வையும் கொடுக்கிறது. மெத்தில் எஸ்ட்டராக ஆரஞ்சு பூவிலும், மல்லிகைப் பூவிலும் கிடைக் கிறது. இதை சாயங்கள் செய்யவும், வாசனைப் பொருள் செய்யவும் பயன்படுத்துகிறார்கள்.

35-3. *சாலிசிலிக் அமிலம்* (Salicylic Acid) C_6H_4 (OH) COOH

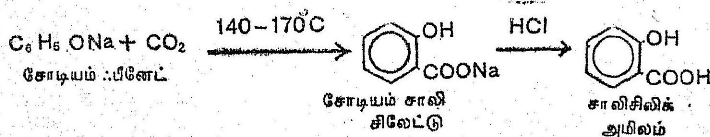
பிரியா (Piria) என்பவரால் 1838-ஆம் ஆண்டில் சாலிசின் என்ற குளுக்கோசைடுவிலிருந்து பெறப்பட்டது. வின்டர் கிரீன் எண்ணெயின் முக்கிய கூறு மெத்தில் சாலிசிலேட் ஆகும்.

தயாரிப்பு

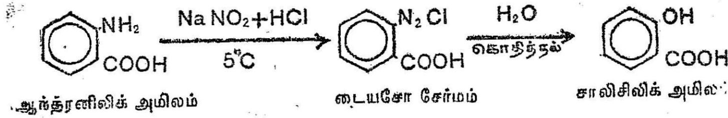
(i) *கோல்ப்—ஷிமிட்வினை* (Kolbe—Schmitt reaction)

இம்முறை வியாபார முறையில் சாலிசிலிக் அமிலத்தை பெருமளவில் தயாரிக்க பயன்படுகிறது.

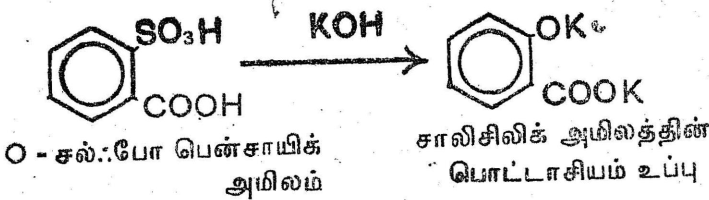
உலர்ந்த சோடியம் ∴பீனேட்டு (sodium phenate) தூளை யும் அதிக அளவில் கார்பன் டை ஆக்சைடு வாயுவையும் (உலர்ந்த) சேர்த்து 6 வா.ம.அ. வில் 140°—170°Cல் அனேக மணி நேரங்கள் சூடுபடுத்தினால் சோடியம் சாலிசிலேட் 90% விளைச்சலில் கிடைக்கிறது. சோடியம் சாலிசிலேட்டுவை நீரில் கரைத்தெடுத்து ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் சாலிசிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை தூய்மையாக்க பதங்கமாக்கலாம் அல்லது வெந்நீரிலிருந்து படிக மாக்கலாம்.



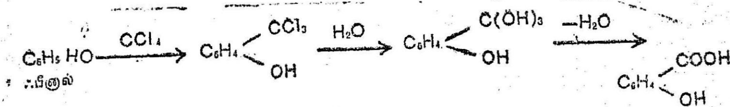
(ii) ஆந்தரனிலிக் அமிலத்தை டையசோ உப்பாக மாற்றி அவ்வுப்பை நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் சாலிசிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



(iii) O-சல்ஃபோ பென்சாயிக் அமிலத்தை (o-sulphobenzoic acid) காரத்துடன் சேர்த்து உருக்கினால் o-ஹைட்ராக்சி பென் சாயிக் அமிலத்தின் உப்பு கிடைக்கும்.



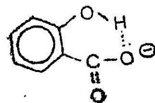
(iv) ஃபீனால், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு, கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு முதலிய மூன்றையும் சேர்த்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட்படுத்தினால் o—, p-ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலங்களின் சோடியம் உப்பு கிடைக்கிறது. வழிமுறையை கீழே காண்க.



பண்புகள்

சாலிசிலிக் அமிலம் மிருதுவான ஊசி வடிவில் திண்மமாக படிகிறது. உருகுநிலை 159°C. நீரில் சிறிதே கரைகிறது. சுடு நீரிலும், ஆல்கஹால், அசெட்டோன், ஈதர் முதலிய கரைப் பான்களிலும் சுலபமாக கரைகிறது. m—, p—ஐசோமர்களைவிட வீரிய அமிலமாக காணப்படுகிறது. ஏனெனில் ஃபீனால் தொகுதியின் ஹைட்ரஜனும் கார்பாக்சி தொகுதியிலுள்ள OH தொகுதியின் ஆக்சிஜனும் ஹைட்ரஜனும் பிணைப்பால் பால

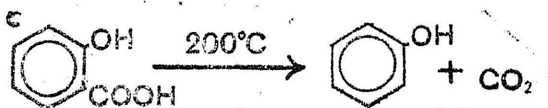
மொன்று ஏற்படுத்திக்கொள்வதால் சாலிசிலேட்டு அயனி நிலைத்தன்மைபெற்று கார்பாக்சி தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் சுலபமாக அயனியாக வெளிவருகிறது. இதற்குத் தகுந்தாற் போல் எலெக்ட்ரானின் இடப்பெயர்ச்சியும் ஏற்படுகிறது.



ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதா நிறத்தை கொடுக்கிறது.

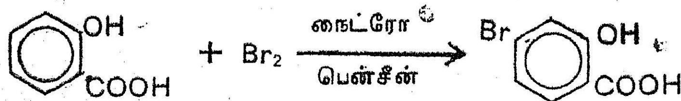
வினைகள்

(i) 200°Cக்கு சூடுபடுத்தினல் ∴ பீனலையும் கார்பன் டை ஆக்சைடுவையும் தருகிறது.



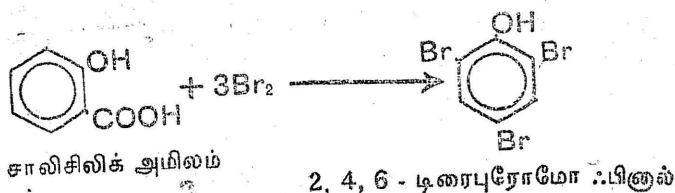
(ii) சோடியம் கார்பனேட்டுடன் மானோ சோடியம் உப்பை, C_6H_4 (OH) COONa,க் கொடுக்கிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் டைசோடியம் உப்பைத் C_6H_4 (ONa) COONa, தருகிறது.

(iii) புரோமின் நீருடன் 2, 4, 6-டிரை புரோமோக் ஃபீனலை அளவறி முறையில் தருகிறது.



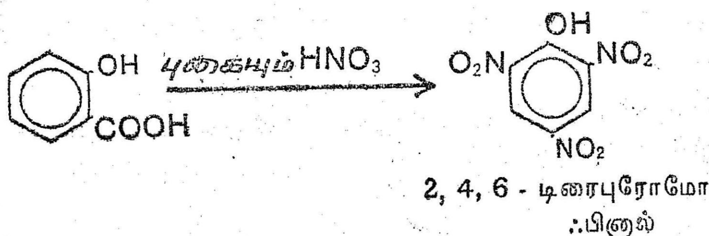
சாலிசிலிக் அமிலம் O - ஹைட்ராக்சி P - புரோமோ பென்சாயிக் அமிலம்

நைட்ரோ பென்சீன் கரைசலில் புரோமினுடன் வினைபுரிந்து o-ஹைட்ராக்சி —p-புரோமோ பென்சாயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



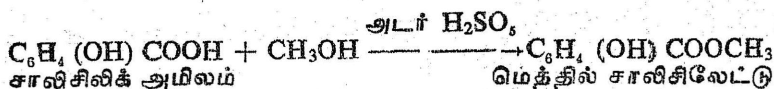
சாலிசிலிக் அமிலம் 2, 4, 6 - டிரைபுரோமோ ∴பினால்

(iv) புகையும் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் 2, 4. 6-டிரைநைட்ரோ ∴பீனாலைக் கொடுக்கிறது.



2, 4, 6 - டிரைபுரோமோ ∴பினால்

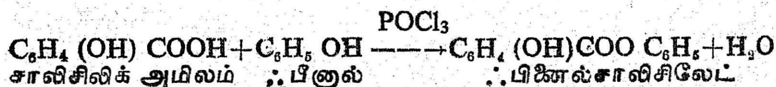
(v) சாலிசிலிக் அமிலத்தையும் மெத்தில் ஆல்கஹாலையும் மிகச் சிறிய அளவு அடர் சல்∴பூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் மெத்தில் சாலிசிலேட்டு என்ற எஸ்ட்டர் விளைகிறது. இது சுளுக்கு, பிடிப்பு, வீக்கம் முதலியவைகளை போக்க மருந்தாக பயன்படுகிறது. இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 224°C.



$$C_6H_4\ (OH)\ COOH + CH_3OH \xrightarrow{\text{அடர் } H_2SO_5} C_6H_4\ (OH)\ COOCH_3$$

சாலிசிலிக் அமிலம் மெத்தில் சாலிசிலேட்டு

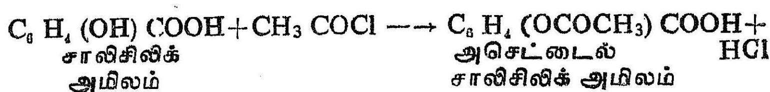
(vi) சாலிசிலிக் அமிலத்தையும் ∴பீனாலையும் கார்போனைல் குளோரைடு அல்லது பாஸ்பரஸ் ஆக்சிகுளோரைடுவின் முன்னிலையில் சூடு செய்தால் ஃபினைல் சாலிசிலேட்டு அல்லது *சாலால்* (salol) விளைகிறது. இது ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 43°C. பற்பசையில் நச்சு நாசினியாக பயன்படுகிறது இது வெண்ணிற திண்மம்.



$$C_6H_4\ (OH)\ COOH + C_6H_5\ OH \xrightarrow{POCl_3} C_6H_4\ (OH)COO\ C_6H_5 + H_2O$$

சாலிசிலிக் அமிலம் ∴பீனால் ∴பினைல்சாலிசிலேட்

(vii) சாலிசிலிக் அமிலத்தை அதிக அளவு அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது அசெட்டிக் அமில நீரிலியுடன் 90°C-க்கு கீழ் சூடுபடுத்தினால் அசெட்டைல் சாலிசிலிக் அமிலம் அல்லது ஆஸ்பிரின் (aspirin) விளைகிறது. இதன் உருகு நிலை 135°C.



பயன்கள்

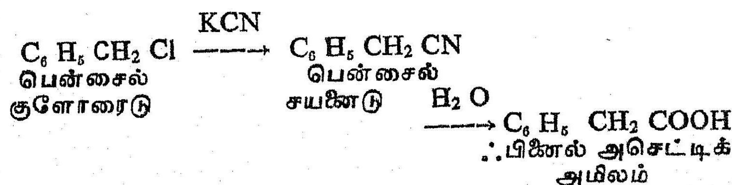
சாலிசிலிக் அமிலக் கரைசல் பருக்களை நீக்கவும். சரும நோய்க்கு மருந்தாகவும் பயன்படுகிறது. உணவுவகைகளை பாதுகாக்க பயன்படுகிறது. வாசனைப் பொருள்களை செய்ய பயன்படுகிறது. சோடியம் சாலிசிலேட்டு வாதப் பிடிப்புக்கு மருந்தாகும். ஆஸ்பிரின், சாலால், மெத்தில்சாலிசிலேட் முதலியவைகளின் பயன்கள் மேலே கொடுக்கப்பட்டிருக்கின்றன. P-அமினோ சாலிசிலிக் அமிலம் (PAS) காச, க்ஷய நோய்க்கு (tuberculosis) மருந்தாக பயன்படுகிறது.

35-4—ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலம் (Phenylacetic acid) $C_6H_5CH_2COOH$.

ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலம் சில அழுகிய புரதப் பொருள்களில் காணப்படுகிறது.

தயாரிப்பு

பென்சைல் குளோரைடுவை பொட்டாசியம் சயனைடுவின் நீரிய ஆல்கஹால் கரைசலுடன் சுமார் 90 நிமிடங்கள் கொதிக்க வைத்தால் பென்சைல் சயனைடு விளைகிறது. பென்சைல் சயனைடுவை 50% சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் ஆவிமீள் கொதிப்புக்குட்படுத்தினால் ஒரு மணிநேரத்தில் பென்சைல் சயனைடு நீராற் பகுக்கப்பட்டு ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



பண்புகள்

தகடுபோன்ற திண்மம், உருகுநிலை 76°C. அருவருக்கத் தக்க மணமுடையது. ஆனால் அதன் எத்தில் எஸ்ட்டர் ஒரு வாசனைப் பொருளாகும். குரோமிக் அமிலம் அல்லது கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியமுடையது. பென்சைல் பெனிசிலின் அல்லது பெனிசிலின் G. (Pencillin G)யின் விளைச்சலை அதிகமாக்க நொதித்தல் ஊடகத்தில் ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலம் சேர்க்கப்படுகிறது. பெனிசிலின் G என்பது ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தின் பதிலீட்டு அமைடுவாகும்.

35-5—மாண்டலிக் அமிலம் (Mandelic acid) C_6H_5 (CH) (OH) COOH.

கசப்பு பாதாம் (bitter almond) விதையை ஹைட்ரோ ளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் மாண்டலக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

மாண்டலிக் அமிலம் ஹைட்ராக்சி டோலுவிக் அமிலத் துடன் ஐசோமராகவிருக்கிறது.

தயாரிப்பு

பென்சால் டிஹைடுவை ஹைட்ரஜன் சயனைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் பென்சால் டிஹைடு சயன் ஹைட்ரின் கிடைக் கிறது. இதை நீர்த்த அமிலத்தால் நீராற் பகுத்து மாண்டலிக் அமிலம் பெறப்படுகிறது.

பண்புகள்

இது ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 133°C சீர்மையற்ற கார்பன். அணுவை தன்னிடத்தே பெற்றிருப்பதால் ஒளிச்சுழற்றும் தன்மையையுடையது. லாக்டிக் அமிலத்தைப் போன்ற பண்பினையுடையது. நீரில் கரைகிறது. ஹைட்ரயோடிக் அமிலத்துடன் (hydriodic acid) சூடுபடுத்தினால் ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலத் தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும்பொழுது முதலில் பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலத்தையும் தொடர்ந்து ஆக்சிஜனேற்றம் செய் தால் பென்சாயிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது.



$$C_6H_5\,CH(OH)\,COOH \xrightarrow{[O]} C_6H_5\,CO\,COOH \xrightarrow{[O]} C_6H_5\,COOH$$

மாண்டலிக் அமிலம் சிறுநீர்ப்பாதையின் நச்சுக் கொல்லியாக பயன்படுகிறது. வாசனைப் பொருளாகவும் பயன்படுத்தலாம்.

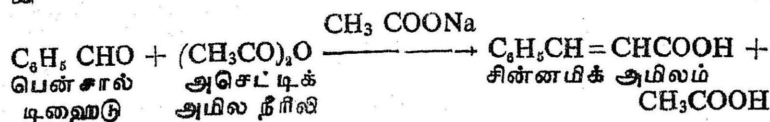
35-6. *சின்னமிக் அமிலம்* (cinnamic acid) $C_6H_5CH=CHCOOH$

இதன் வேதிப் பெயர் β-பீனைல் அக்ரிலிக் அமிலம். பென்சைல் எஸ்ட்டராக ஸ்டோராக்ஸ் (storax), பெரு, டொலு பிசின் முதலியவைகளில் (Peru and Tolu balsams) கிடைக்கிறது. இப் பிசின் பொருள்களை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் சோடியம் சின்னமேட்டு கிடைக்கிறது. இதை ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தால் நீராற்பகுத்து சின்னமிக் அமிலத்தை பெறலாம்.

தயாரிப்பு

(i) *பெர்கின் வினை*

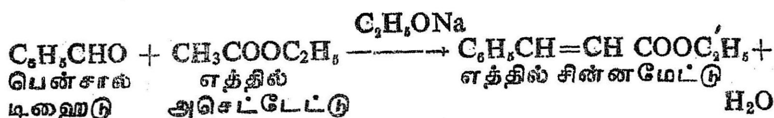
15 கி. பென்சால் டிஹைடு, 10 கி. உருக்கிய சோடியம் அசெட்டேட்டு, 30 கிராம் அசெட்டிக் அமில நீரிலி — இம் மூன்றையும் குடுவையில் எடுத்துக்கொண்டு காற்று குளிர் கலத்தை குடுவையில் பொருத்தி சுமார் 5 மணி நேரம் 180°Cல் எண்ணெய்த் தொட்டியில் வைத்து ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட் படுத்தினால் சின்னமிக் அமிலம் விளையும். சூடான வினை பொருளை 100 க.செ.மீ. நீரில் ஊற்றி, சோடியம் கார்பனேட்டு வால் காரமாக்கி, நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் எஞ்சிய பென்சால் டிஹைடு ஆவியாக வெளிவரும். பிறகு வடிகட்டிப் பிரித்து வடி நீரில் கனிம அமிலத்தை சேர்த்தால் சின்னமிக் அமிலம் படியும். இதை தூய்மையாக்க கொதிநீரிலிருந்தாவது, இலேசு பெட்ரோலியத்திலிருந்தாவது படிகமாக்க வேண்டும்.



$$C_6H_5\,CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3\,COONa} C_6H_5CH=CHCOOH + CH_3COOH$$

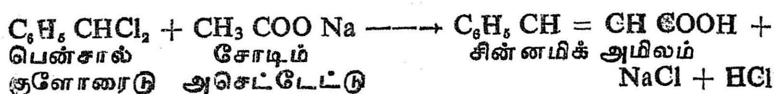
(ii) *கிளேசன் வினை*

பென்சால் டிஹைடு, கொழுப்பு அமில எஸ்ட்டருடன் சோடியம் எத்தாக்சைடு முன்னிலையில் சுறுக்கு வினையில் ஈடுபட்டு சின்னமிக் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கிறது.



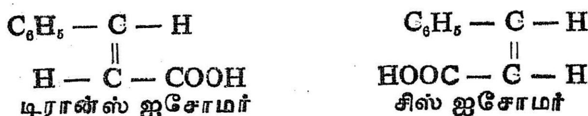
(iii) *வியாபார முறை*

பென்சால் குளோரைடுவையும் அதிக அளவில் சோடியம் அசெட்டேட்டுவையும் 150—180°Cல் அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினுல் சின்னமிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

சின்னமிக் அமிலம் ஊசி போன்ற படிகத்திலிருக்கும் திண்மம். உருகுநிலை 133°C. அக்ரிலிக் அமிலத்தைப் போன்றது. சின்னமிக் அமிலம் இரண்டு வடிவ ஐசோமர்களில் காணப்படுகிறது. ஒவ்வொரு வடிவ ஐசோமரும் தனக்குள்ளே ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட படிக உருவங்களை உடையதாக விருக்கிறது.

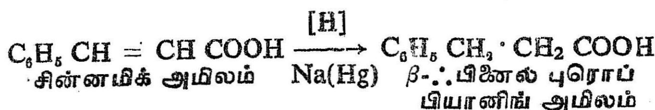


சாதாரண தொகுப்பு முறையில் கிடைப்பது டிரான்ஸ் ஐசோமர். இது வைரத்தைப் போன்ற α-உருவத்திலும், ஊசி போன்ற β-உருவத்திலும் கிடைக்கிறது. α வடிவம் அதிக நிலைத்தன்மையுடையது. இரண்டின் உருகுநிலையும் 133°Cக்கு சமம். சிஸ் வடிவ ஐசோமரின் மற்ற பெயர் அல்லோசின்னமிக் அமிலம் (allo-cinnamic acid). இது சின்னமிக் அமிலத்தை புற ஊதா ஒளியில் வைத்து கிடைக்கப்பெறுகிறது. இந்த வடிவ ஐசோமர் நான்கு படிக உருவங்களில் காணப்படுகிறது. அவைகளின் உருகுநிலை முறையே 32°C, 42°C, 58°C, 68°C. மிகவும் நிலையானது. 68°Cல் உருகும் வடிவமாகும். சின்னமிக் அமிலத்தை மருந்துகளிலும் வாசனைப் பொருள் தயாரிப்பதிலும் பயன்படுத்துகிருர்கள்.

வினைகள்

(i) சின்னமிக் அமிலம் சோடியம் ரசக் கலவையால் ஒடுக்கப்பட்டு β-ஃபினைல் புரொப்பியானிக் அமிலத்தைக் கொடுக்

கிறது. இதை ஹைட்ரோ சின்னமிக் அமிலம் என்றும் கூறலாம்.

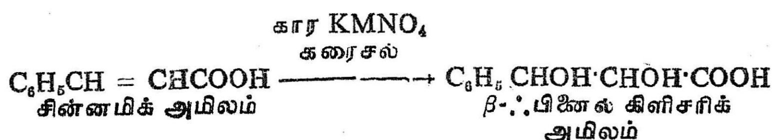


$$C_6H_5\,CH = CH\,COOH \xrightarrow[Na(Hg)]{[H]} C_6H_5\,CH_2 \cdot CH_2\,COOH$$

சின்னமிக் அமிலம் — β-ஃபினைல் புரொப்பியானிக் அமிலம்

புரோமினுடன் கூட்டு வினையில் ஈடுபட்டு $C_6H_5\,CHBr\,CHBr\,COOH$ சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இதன் வேதிப் பெயர் β-ஃபினைல் α, β-டை புரோமோ புரொப்பியானிக் அமிலம்.

(ii) கார பொட்டாசியம் பர்மங்கனேட்டு கரைசல் சின்னமிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து β-ஃபினைல் கிளிசரிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது.



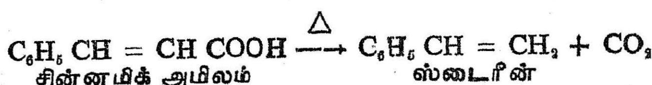
$$C_6H_5CH = CHCOOH \xrightarrow{\text{கார } KMNO_4 \text{ கரைசல்}} C_6H_5\,CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$$

சின்னமிக் அமிலம் — β-ஃபினைல் கிளிசரிக் அமிலம்

(iii) குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

(iv) ஸ்டைரீன் விளைதல்

சின்னமிக் அமிலத்தை தனியாக காய்ச்சி வடித்தாலோ அல்லது சோடா லைமுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தாலோ கிடைப்பது ஸ்டைரீன் (styrene). இதன் வேதிப் பெயர் ஃபினைல் எத்திலீன். இது ஒரு நீர்மம். நல்ல மனமுடையது. கொதிநிலை 145°C. சாதாரண வெப்ப நிலையில் பர்ஆக்சைடு முன்னிலையில் சுலபமாக பலபடியாகி பாலிஸ்டைரீன் (polystyrene) என்ற பிளாஸ்டிக்கைக் கொடுக்கிறது. மின் அரிதிற் கடத்தியாக பல மின் சாதனங்களில் இந்த பிளாஸ்டிக் பயன்படுகிறது.



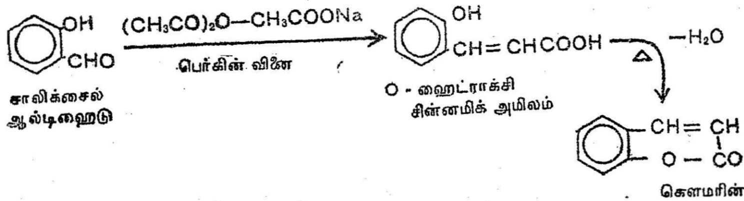
$$C_6H_5\,CH = CH\,COOH \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\,CH = CH_2 + CO_2$$

சின்னமிக் அமிலம் — ஸ்டைரீன்

(v) கௌமரீன் விளைதல்

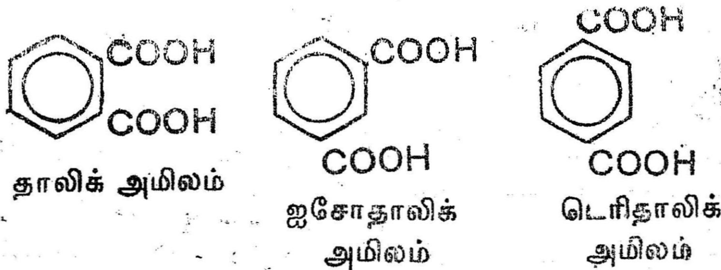
இது o-ஹைட்ராக்சி சின்னமிக் அமிலத்தின் லாக்கிட்டோனாகும். இது ஒரு வெண்ணிற படிகம். உருகுநிலை 67°C. இது வானிலின் போன்று நல்ல மணமுடையது.

சாலிசிலிக் ஆல்டிஹைடுவை பெர்கின் வினைக்கு உட்படுத்தினால் o-ஹைட்ராக்சி சின்னமிக் அமிலம் அல்லது கௌமரிக் அமிலம் விளைகிறது. இதை சூடுபடுத்தி உடனே கௌமரினைப் (coumarin) பெறலாம்.



35-7. *தாலிக் அமிலங்கள்* (Phthalic acids), $C_6H_4(COOH)_2$

இவை அரோமேட்டிக் டை கார்பாக்சில் அமிலங்களாகும். மூன்றுவித அமிலங்கள் உள. அவை o-டை கார்பாக்சில் பென்சீன் அல்லது தாலிக் அமிலம், m-டை கார்பாக்சில் பென்சீன் அல்லது ஐசோ தாலிக் அமிலம், p-டை கார்பாக்சில் பென்சீன் அல்லது டெரிதாலிக் அமிலம்.



இவைகளை அந்தந்த சைலீனையாவது டொலூவிக் அமிலத்தையாவது ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து பெறலாம்.

35-7. (a) *தாலிக் அமிலம்* (Phthalic acid)

இது o-டை கார்பாக்சி அமிலமாகும்.

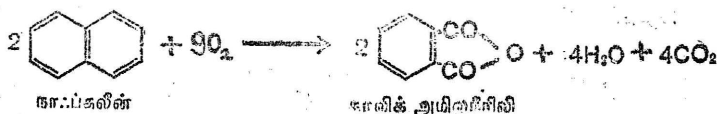
தயாரிப்பு

(i) பழைய முறையில் நா ஃப்தலீன் சேர்மமானது 300°Cல் புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தால் மெர்குரி அல்லது மெகுரிக்

சல்பேட் வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யப்பட்டது. இது தற்செயலாக கண்டுபிடிக்கப்பட்ட முறை. நாஃப்தலீனை சல்ஃபானேற்றம் செய்யும்பொழுது மெர்குரி வெப்பமானி பயன்படுத்தப்பட்டது. வெப்பமானியால் கலக்கும்பொழுது வெப்பமானி உடைந்து மெர்குரியும் வினையில் ஈடுபட்டது. வினைச்சல் அதிகமாகி தாலிக் அமில நீரிலி கிடைத்தது. இதிலிருந்து மெர்குரி ஒரு வினைவேக மாற்றியாக நாஃப்தலீன் ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் பயன்படுத்தப்பட்டது.

(ii) *தற்கால முறை*

நாஃப்தலீன் அல்லது o-சைலீனை அதிக அளவு காற்றுடன் சிலிகாமேல் படிய வைத்த வனேடியம் பென்ட்டாக்சைடு வினைவேகமாற்றியின் மேல் 350°—450°Cல் 0·6 வினாடி செலுத்தினால் தாலிக் அமில நீரிலி சற்றேறகுறைய நூறு சதவிகித வினைச்சலில் கிடைக்கிறது. சிறிதளவு மெலியிக் அமில நீரிலியும் உடன் விளைகிறது. தாலிக் அமில நீரிலியை நீருடன் கொதிக்க வைத்தால் தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

தாலிக் அமிலம் தகடுத் திண்மமாக படிகிறது. உருகுநிலை 231°C. உருகும்பொழுது அமில நீரிலியாக மாறிவிடுகிறது. தாலிக் அமிலம் சுடுநீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் சொற்பமாகவே கரைகிறது. குளோரோபார்மில் கரைவதில்லை. ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டர்களை கொடுக்கிறது.

பயன்கள்

தாலிக் அமிலம் சுலபமாக கிடைப்பதால் இண்டிகோவை சுலபமாக தொகுக்க முடிந்தது. டைமெத்தில் தாலேட்டு கொசுவை நெருங்காமல் செய்யும் பண்புடையது. டைமெத்தில் தாலேட்டை பிளாஸ்டிக்குகளுக்கு குழைவு கொடுப்பியாக (plasticizer) பயன்படுத்துகிறார்கள். டை எத்தில் தாலேட்டு செல்லுலோஸ் அசெட்டேட்டுவின் கரைப்பானாக பயன்படுகிறது. தாலிக் அமிலமும் அதன் உலோக உப்புவும் வர்ணத்தின் மேல் படியும் பனித்திரையை மறையச் செய்கிறது.

கிளிப்ட்டால் (glyptal) என்ற 'பல்எஸ்ட்டர் பிளாஸ்ட்டிக்' கிளிசராலும் தாலிக் அமிலமும் சேர்ந்த பிளாஸ்டிக்காகும்.

பண்பறிசோதனை

(i) ∴பீனல், அடர் கந்தக அமிலம், தாலிக் அமிலம்—இம் மூன்றையும் உருக்கினல் ∴பீனல்ப்தாலின் (phenolphthalein) கிடைக்கிறது. இது சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் இளஞ்சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. (ii) ∴பீனலுக்கு பதிலாக ரிசார் சினலைப் பயன்படுத்தி (i) வது வினையை செய்தால் பச்சை நிற உறிஞ்சி ஒளி வீசல் (fluorescence) கிடைக்கிறது.

35-7. (b) *தாலிக் அமில நீரிலி*

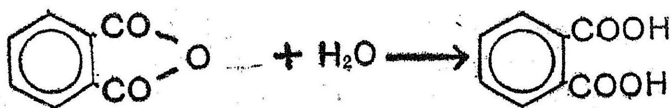
தாலிக் அமிலத்தை 200°Cக்கு சூடுபடுத்தினல் தாலிக் அமில நீரிலி கிடைக்கிறது. நா∴ப்தலீன், o-சைலீனிலிருந்து [35—7 (a)—(ii)]ல் கூறியவாறு தயாரிக்கலாம். o-சைலீனை சல்∴பருடனும் நீருடனும் காய்ச்சினல் தாலிக் அமில நீரிலியும் H_2Sம் கிடைக்கின்றன.

பண்புகள்

ஊசி நிற வெள்ளை படிகங்களாக படிகிறது. உருகுநிலை 128°C. சாயங்களை தொகுப்பதிலும், மேல்பூச்சுகளை (coating) தயாரிப்பதிலும் பயன்படுகிறது. பூச்சிவரட்டிகள், ∴பினல்ப்தாலின், ∴புளோரசீன் முதலியவை தயாரிப்பதற்கும் பயன்படுகிறது.

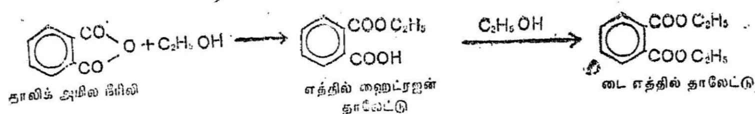
வினைகள்

(i) நீருடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

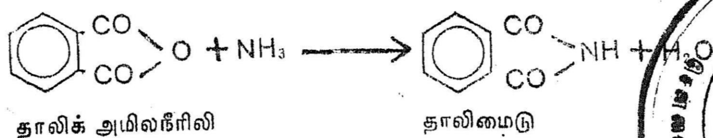


தாலிக் அமில நீரிலி தாலிக் அமிலம்

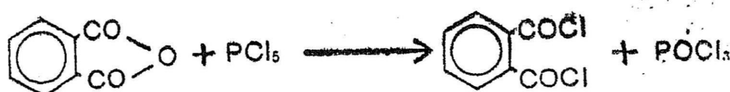
(ii) ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்து சூடு செய்தால் மானே எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது. அதிக அளவு ஆல்கஹாலுடன் சேர்த்து மிகச் சிறிய அளவு அடர் சல்∴பூரிக் அமிலத்துடன் சூடு செய்தால் டை எஸ்ட்டர் கிடைக்கிறது.



(iii) உலர்ந்த அமோனியாவுடன் தாலிக் அமில நீரிலி வினைபுரிந்து தாலிமைடுவைத் தருகிறது.

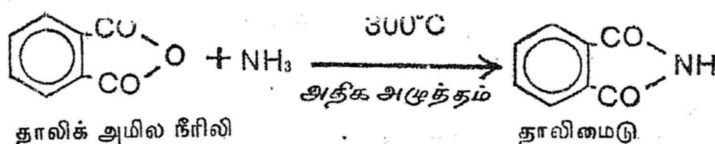


(iv) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து தாலாயில் குளோரைடுவைத் தருகிறது



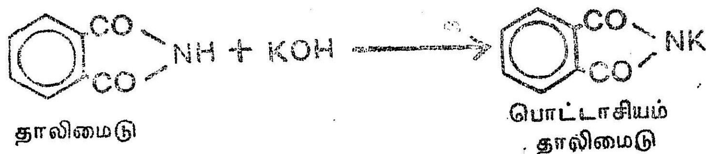
35-7. (c) *தாலிமைடு*

தாலிக் அமில நீரிலியை உலர்ந்த அமோனியாவுடன் அதிக அழுத்தத்தில் 300°Cல் சூடு செய்தால் தாலிமைடு கிடைக்கிறது.



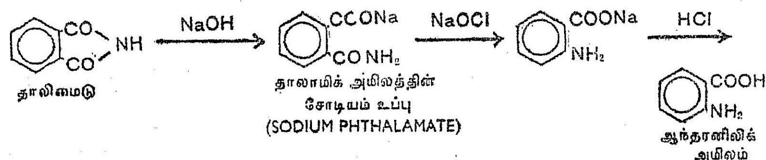
பண்புகள்

தாலிமைடு ஒரு வெண்ணிற படிகம். உருகுநிலை 238°C. நீரில் கரையாது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீரிய ஆல்கஹால் கரைசலுடன் வினைபுரிந்து பொட்டாசியம் தாலிமைடுவை விளைவிக்கிறது.



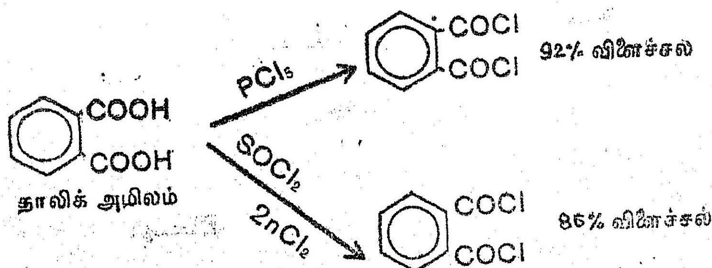
பொட்டாசியம் தாலிமைடு காப்ரியலின் ஓரிணைய அமீன் தொகுப்பு முறையில் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

தாலிமைடுவை நீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலும் சோடியம் ஹைபோ குளோரைட்டும் சேர்ந்த கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வமிலம் இன்டிகோ செய்ய பயன்படுகிறது.



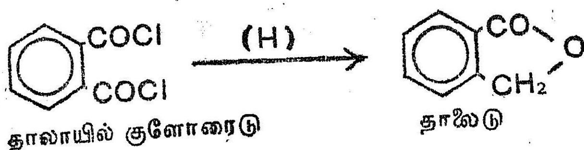
35-7. (d) தாலாயில் குளோரைடு அல்லது தாலைல் குளோரைடு

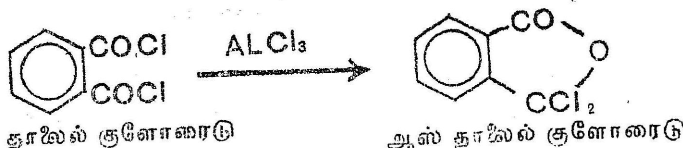
தாலிக் அமிலத்தையாவது தாலிக் அமில நீரிலியையாவது பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் 150°Cல் சூடு செய்தால் தாலைல் குளோரைடு (phthalyl chloride or phthalyl chloride) கிடைக்கிறது. தாலிக் அமிலத்தை தயோனைல் குளோரைடு வுடன் சின்க் குளோரைடு முன்னிலையில் 220°Cல் சூடு செய்தாலும் தாலாயில் குளோரைடு விளையும்.



பண்புகள்

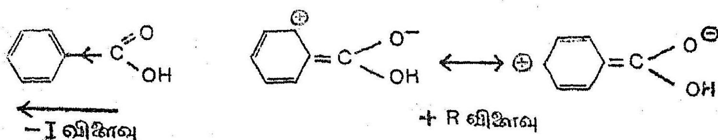
தாலாயில் குளோரைடு நிறமற்ற எண்ணெய்போன்ற நீர்மம். உருகுநிலை 16°C. சின்க்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் தாலைடுவைக் (phthalide) கொடுக்கிறது. அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் சிறிது நேரம் சூடுபடுத்தினால் ஆஸ்-தாலைல் குளோரைடு (as-phthaloyl chloride) கிடைக்கிறது. இதன் உருகுநிலை 89°C.





35-8. *அரோமேட்டிக் அமிலங்களின் வீரியம்*

கார்பாக்சி தொகுதி ஃபினைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்திருக்கும்பொழுது இருவித விளைவுகள் ஒரே சமயத்தில் இயங்குகின்றன: (i) —I விளைவு. இவ்விளைவில் எலெக்ட்ரான் ஃபினைல் தொகுதியை நோக்கி இழுக்கப்படுகிறது. (ii) +R விளைவு. உடன் இசைவு விளைவான இது எலெக்ட்ரானை கார்பாக்சி தொகுதியை நோக்கி தள்ளும் இயல்புடையது.



பென்சாயிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது. ஏனெனில் மேலே காட்டியுள்ள +R விளைவு —I விளைவைவிட அதிகமானது. அசெட்டிக் அமிலம் ஃபார்மிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் குறைந்தது. ஏனெனில் மெத்தில் தொகுதியின் +I விளைவு எலெக்ட்ரானை கார்பாக்சி தொகுதியை நோக்கி தள்ளுகிறது. ஆனால் ஃபினைல் அசெட்

டிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகமானது. ∴பிஃனல் தொகுதிக்கும் கார்பாக்சி தொகுதிக்கும் நடுவில் மெத்திலீன் தொகுதி யிருப்பதால் ∴பிஃனல் தொகுதியின் +R விளைவு குறைந்துவிடுகிறது. ஃபென்சாயிக் அமிலத்தையும் அசெட்டிக் அமிலத்தையும் ஒப்பிடுகையில் பென்சாயிக் அமிலம் அசெட்டிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகமானது. ஏனெனில் மெத்தில் தொகுதியின் +I விளைவு பென்சாயிக் அமிலத்திலுள்ள (R—I) விளைவைவிட அதிகமானது.

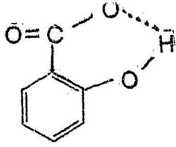
m—, p—டொலுவிக் அமிலங்கள் பென்சாயிக் அமிலத்தை விட வீரியம் குறைந்து காணப்படுவதற்கு காரணம் மெத்தில் தொகுதியின் +I விளைவு பென்சீன் வளையத்தின் +R விளைவை அதிகரிப்பதேயாகும். நைட்ரோ தொகுதி —I விளைவை யுடையதாகையால் கார்பாக்சி தொகுதிக்கும் ∴பிஃனல் தொகுதிக்குமுள்ள +R விளைவு m—, p— நைட்ரோ பென்சாயில் அமிலங்களில் குறைந்து நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலங்கள் பென்சாயிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகமாக காணப்புடுகின்றன. m, p-ஐசோமர்களில் p-ஐசோமரே வீரியம் அதிகமானது.

ஆர்த்தோ விளைவு

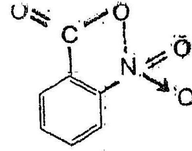
பதிலீட்டுத் தொகுதி எதுவாகவிருந்தாலும் o-பதிலீட்டு பென்சாயிக் அமிலங்கள் பென்சாயிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் அதிகமானவை. இதை கொள்ளிட விளைவினாலும், ஹைட்ரஜன் பிணைப்பாலும் விளக்கலாம். பென்சாயிக் அமிலம் மேலே கூறியவாறு ஒரு உடன் இசைவு கலப்பு (resonance hybrid). கார்பாக்சி தொகுதியும் வளையமும் ஒரே தளத்தில் உள. o-பதிலீடு ஒரே தளத்திலிருப்பதை தடுக்க எத்தனிப்பதால் உடன் இசைவு குறைகிறது. +R விளைவு குறைவதால் அமிலத் தன்மை அதிகரிக்கிறது. 2, 6-டைமெத்தில் பென்சாயிக் அமிலம் 2-மெத்தில் பென்சாயிக் அமிலத்தைவிட வீரியமதிகமாக யிருப்பதற்கு இதுவே காரணம்.

O-ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலம் m, p-ஐசோமர்களை விட மிக அதிக வீரியமுடையது. ஆனால் o-மெத்தாக்சி பென்சாயிக் அமிலம் அவ்வாறில்லை. o-ஹைட்ராக்சி தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் கார்பாக்சி தொகுதியுடன் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பில் ஈடுபடுகிறது. —OCH_3 தொகுதி அம்மாதிரி ஈடுபட முடியாது. o-நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம் m—, p—ஐசோமர்களைவிட வீரியம் அதிகமாகக் காணப்படுவதற்கு நைட்ரஜனுக்

கும் கார்பாக்சி தொகுதிக்கு மிடையேயுள்ள பிணைப்பேயாகும். இதனால் கார்பாக்சி தொகுதி நிலைத்தன்மை பெற்று ஹைட்ரஜன் அயனியை சுலபமாக விடுவிக்கிறது.



O-ஹைட்ராக்சி பென்சாயிக் அமிலம்



நைட்ரோ பென்சாயிக் அமிலம்

வினாக்கள்

1. அரோமேட்டிக் அமிலங்களை தயாரிக்க பயன்படும் முறைகளை விவரி.

2. சாலிசிலிக் அமிலத்தை வியாபார முறையில் தயாரிப்பது எப்படி? அதன் மெத்தில் ஈதரையும் மெத்தில் எஸ்ட்டரையும் பற்றி விவரி.

3. கீழ்க்கண்டவைகளை தயாரிப்பது எப்படி? (a) ஆஸ்பிரின் (b) சாலால், (c) சின்னமிக் அமிலம், (d) மாலக்கைட் பச்சை, (e) தாலாயில் குளோரைடு, (f) தாலிமைடு (g) ஆந்த்ரனிலிக் அமிலம்.

4. குறிப்பு எழுதுக:

(a) ஆர்த்தோ விளைவு (b) பென்சாயில் பர் ஆக்சைடு (c) பென்சாயில் ஏற்றம் (d) கோல்ப்—ஷிமிட் வினை.

36. பல்கரு ஹைட்ரோ கார்பன்களும் அவைகளின் வழிப்பொருள்களும்

(Polynuclear Hydrocarbons and their Derivatives)

பல்கரு ஹைட்ரோ கார்பன்களை இரு பெரும் பிரிவுகளாகப் பிரிக்கலாம். (1) விலகிய அமைப்பு (Isolated system) சேர்மங்கள். (2) சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு (condensed system) சேர்மங்கள்.

விலகிய அமைப்பு சேர்மங்களில் பென்சீன் வளையங்கள் தனியாகவோ, கார்பன் வழியாகவோ வளையத்தின் ஓர் இடத்தில் இணைக்கப்பட்டுள்ளன. சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு சேர்மங்களில் வளையங்கள் ஒன்றோடொன்று ஆர்த்தோ இடங்களில் (இரு இடங்களில்) பிணைக்கப்பட்டுள்ளன.

36-1. *விலகிய அமைப்பு சேர்மங்கள்*

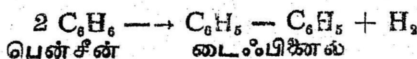
விலகிய அமைப்பு சேர்மங்களில் முக்கியமானவை: (a) டைஃபினைல் (b) டைஃபினைல் மீத்தேன் (c) டிரைஃபினைல் மீத்தேன் (d) பென்சாயின் (e) தாலின்கள்.

36-1. (a) *டைஃபினைல்* (Diphenyl) $C_6H_5—C_6H_5$

டைஃபினைல் நிலக்கரித்தாரில் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

(i) பென்சீன் ஆவியை 600—800°C லுள்ள நுரைக்கல்லால் நிரப்பப்பட்ட இரும்புக் குழாயின் வழியாக செலுத்தினால் டைஃபினைல் கிடைக்கிறது. உருகிய லெட்டின் வழியாக செலுத்தினாலும் இவ்வினையேற்படுகிறது.



$$2\,C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H_2$$

பென்சீன் டைஃபினைல்

(ii) ஃபிட்டிக்வினை (Fittig's reaction)

அயோடோ பென்சீனையும் சோடியத்தையும் உலர்ந்த ஈதரில் வினைப்படுத்தினால் டைஃபினைல் விளைகிறது. விளைச்சல் இம்முறையில் குறைவு.

$$2\ C_6H_5I + 2\ Na \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + 2\ NaI.$$

அயோடோ பென்சீன் — டைஃபினைல்

(iii) உல்மன் வினை (Ullmann reaction)

உல்மன் வினையில் அயோடோ பென்சீன் காப்பர் தூளுடன் 220°Cல் சூடுபடுத்தப்படுகிறது. உருக்கி மூடிய குழாயினுள் வைத்து சூடுபடுத்த வேண்டும். விளைச்சல் இம்முறையில் அதிகம்.

$$2\ C_6H_5I + 2\ Cu \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + 2\ Cu\,I$$

(iv) ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவானது புரோமோ பென்சீனுடன் கோபால்ட்ஸ் குளோரைடு ($COCl_2$) முன்னிலையில் வினைபுரிந்து டைஃபினைலைத் தருகிறது.

$$C_6H_5\,Mg\,Br + C_6H_5\,Br \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + Mg\,Br_2$$

ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடு — புரோமோ பென்சீன் — டைஃபினைல்

பண்புகள்

டைஃபினைல் தகட்டுப் படிகமாக படிகிறது. உருகுநிலை 71°C. கொதிநிலை 254°C. நல்ல மணமுடையது. ஈதரிலும் ஆல்கஹாலிலும் சுலபமாக கரையும். நிறமற்றது. டைஃபினைல் கொதிநிலைக்கு மேலும் நிலையானதாக விருப்பதால் நீராவிக்கு பதில் டைஃபினைல் ஆவியை வெப்பத்தை இடம் மாற்றும் ஊடகமாக பயன்படுத்துகிறார்கள். டைஃபினைலில் நனைத்த தாளினால் ஆரஞ்சு வகை பழங்களை மூடினால் பழங்கள் கெடாமலிருக்கும். டைஃபினைலிலுள்ள இரு வளையங்களும் ஒத்த அச்சு (coaxial) உடையவையாதலால் pp′ — டைஃபினைல் வழிப் பொருள்கள் சீர்மை மையத்தை (centre of symmetry) பெற்றவைகளாக திகழ்கின்றன.

டைஃபினைல் குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கார்பன் டை ஆக்சைடுவாகவும் நீராகவும் மாறுகிறது. சிறிதளவு பென்சாயிக் அமிலமே கிடைக்கிறது. டை

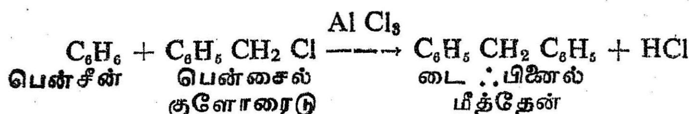
ஃபினைல் நைட்ரோ ஏற்றம், சல்ஃபானேற்றம், ஹாலஜனேற்றம் முதலிய வினைகளுக்கு உட்படுத்தலாம். ஃபினைல் தொகுதி o-இடத்தைவிட p-இடத்தையே வழிப்படுத்துகிறது. நைட்ரோ ஏற்றமானது அதிக அளவில் 4-நைட்ரோ டை ஃபினைலையும் சிறிதளவு 2-நைட்ரோ டை ஃபினைலையும் கொடுக்கிறது. நைட்ரோ ஏற்றத்தை தொடர்ந்து புரிந்தால் 4 : 4 -டை நைட்ரோ டை ஃபினைல் கிடைக்கிறது.

36-1. (b) டை ஃபினைல் *மீத்தேன்* (Diphenyl methane), $C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5$

தயாரிப்பு

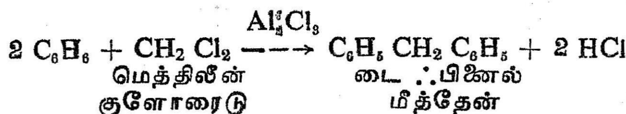
(i) *ஃப்ரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினை*

உலர்ந்த பென்சீனையும், பென்சைல் குளோரைடுவையும் அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் டை ஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது. பென்சைல் குளோரைடுவுக்கு பதில் மெத்திலீன் குளோரைடுவை பயன் படுத்தலாம்.



$$C_6H_6 + C_6H_5\,CH_2\,Cl \xrightarrow{Al\,Cl_3} C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5 + HCl$$

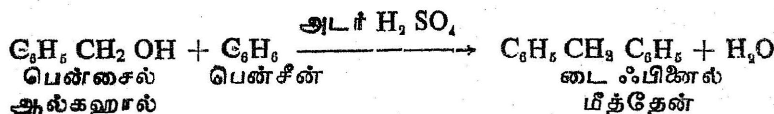
பென்சீன்   பென்சைல் குளோரைடு   டை ஃபினைல் மீத்தேன்



$$2\,C_6H_6 + CH_2\,Cl_2 \xrightarrow{Al_2Cl_6} C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5 + 2\,HCl$$

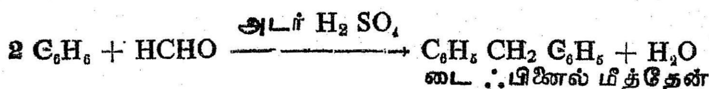
மெத்திலீன் குளோரைடு   டை ஃபினைல் மீத்தேன்

(ii) பென்சைல் ஆல்கஹால் அல்லது ஃபார்மால்டிஹைடுவை பென்சீனுடன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சுருக்கு வினைக்கு ஈடுபடுத்தினால் டை ஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



$$C_6H_5\,CH_2\,OH + C_6H_6 \xrightarrow{\text{அடர் } H_2\,SO_4} C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5 + H_2O$$

பென்சைல் ஆல்கஹால்   பென்சீன்   டை ஃபினைல் மீத்தேன்

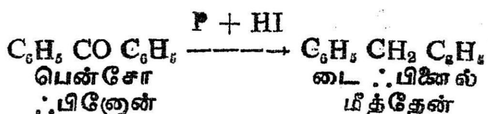


$$2\,C_6H_6 + HCHO \xrightarrow{\text{அடர் } H_2\,SO_4} C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5 + H_2O$$

டை ஃபினைல் மீத்தேன்

(iii) பென்சோஃபினோனை சிவப்பு பாஸ்பரஸ் — ஹைட்ரயோடிக் அமிலக் கலவையுடன் 160°Cல் அதிக அழுத்தத்தில்

சூடுபடுத்தினால் ஹைட்ரஜன் ஏற்றத்தினால் டை ஃபினைல் மீத்தேன் விளைகிறது. பென்சோ ஃபினோனை சின்க் ரசக்கலவையும் ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலமும் ஒடுக்கினால் டை ஃபினைல் மீத்தேனை தருகின்றன.



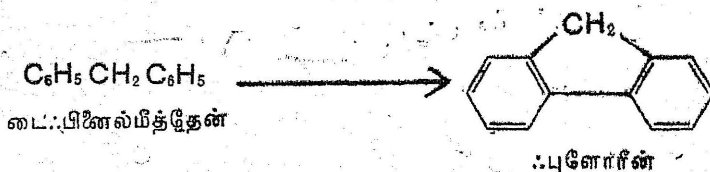
$$C_6H_5\,CO\,C_6H_5 \xrightarrow{P\,+\,HI} C_6H_5\,CH_2\,C_6H_5$$

பென்சோ ஃபினோன் → டை ஃபினைல் மீத்தேன்

பண்புகள்

டை ஃபினைல் மீத்தேனின் உருகுநிலை 26°C. கொதிநிலை 262°C. ஆல்கஹாலிலும் ஈதரிலும் கரையும். குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைந்து பென்சோ ஃபினோனை விளைவிக்கிறது. வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் குளோரினுடன் வினைபுரியச் செய்தால் குளோரின் அணு இரண்டு பென்சீன் வளையங்களின் p-இடங்களையும் சென்றடைகிறது. சூரிய ஒளியின் முன்னிலையில் குளோரினுடன் வினை புரியச் செய்தால் $C_6H_5CCl_2C_6H_5$ என்ற டைஃபினைல் டை குளோரோ மீத்தேன் கிடைக்கிறது. நைட்ரோ ஏற்றத்தின் பொழுதும் நைட்ரோ தொகுதிகள் இரண்டு வளையங்களின் p-இடத்திற்கு செல்கின்றன. டை ஃபினைல் மீத்தேன் சோப்பிற்கு வாசனைப் பொருளாக பயன்படுகிறது.

டை ஃபினைல் மீத்தேனை பழுக்கக் காய்ச்சிய இரும்புக் குழாய் வழியாக செலுத்தினால் டை ஃபினலீன் மீத்தேன் அல்லது ஃபுளோரீன் (fluorene) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இது ஊதா நிற உறிஞ்சி ஒளி வீசலைத் தருகிறது. இதன் உருகுநிலை 115°C, ஃபுளோரீன் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுடன் 300°Cல் வினை புரிந்து பொட்டாசியம் உப்பான $(C_6H_4)_2CHK$ என்ற சேர்மத்தை விளைவிக்கிறது. ஃபுளோரீன் சாயங்கள் தொகுக்கவும், பூச்சிக் கொல்லிகளை தயாரிக்கவும் பயன்படுகிறது.

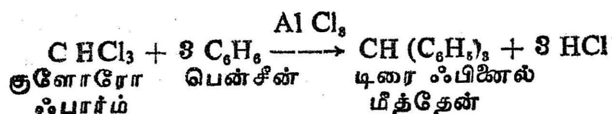


36-1. (c) *டிரை ஃபினைல் மீத்தேன்* (Triphenyl Methane) $(C_6H_5)_3\ CH$.

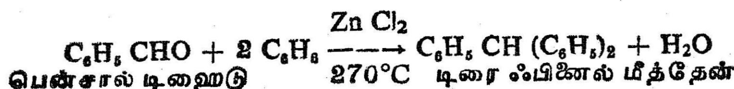
தயாரிப்பு

(i) *ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினை*

குளோரோஃபார்மையாவது, பென்சால் குளோரைடுவை யாவது பென்சீனுடன் சேர்த்து அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரியச் செய்தால் டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



(ii) பென்சால் டிஹைடுவையும் பென்சீனையும் சேர்த்து சின்க் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் 270°Cல் சுருக்கு வினைக்கு ஈடுபடுத்தினுல் டிரைஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



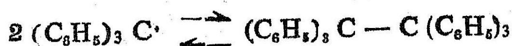
பண்புகள்

டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் ஒரு படிக திண்மமாகும். உருகு நிலை 92°C. கொதிநிலை 359°C. குளிர்ந்த ஆல்கஹாலில் சிறிதளவு கரையும். ஈதர், பென்சீன், சூடான ஆல்கஹால் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாக கரையும். ஒரு மூலக்கூறு பென்சீனுடன் படிகமாகிறது. இப்படிகத்தின் உருகுநிலை 75°C. அனிலீன், தயோஃபீன் முதலிய சேர்மங்களுடன் மூலக்கூறு சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. குரோமிக் அமிலமும், லெட்டை ஆக்சைடுவும் டிரை ஃபினைல் மீத்தேனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து டிரைஃபினைல் கார்பினுலாக, $(C_6H_5)_3\ C(OH)$, மாற்றுகின்றன. டிரைஃபினைல் கார்பினுலின் உருகுநிலை 165°C. இது ஒரு வீரியமற்ற காரமாகும். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனும் நிலையற்ற உப்புவைத் தருகிறது. டிரை ஃபினைல் மெத்தில் குளோரைடு $(C_6H_5)_3\ CCl$ ஒரு வீரியமுள்ள மின்பகுளி. நீர்ம சல்ஃபர் டை ஆக்சைடுவில் கரைத்தால் $(C_6H_5)_3\ C^{\oplus}$ அயனியையும், $Cl^{\ominus}$ அயனியையும் தருகிறது. டிரை ஃபினைல் மெத்தில் குளோரைடுவை ஃபினைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவுடன் வினை புரிவித்தால்

டெட்ரா ஃபினைல் மீத்தேன், $(C_6H_5)_4C$. விளைகிறது. (உருகுநிலை 282°C).

டிரைஃபினைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு

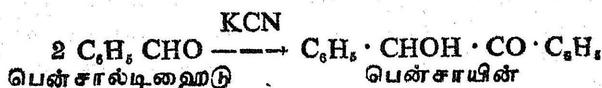
டிரைஃபினைல் மெத்தில் குளோரைடுவை, $(C_6H_5)_3CCl$ பென்சீனில் கரைத்துக் கொண்டு மிகவும் நுண்ணிய சில்வர் தூள்களுடன் சேர்த்து கார்பன் டை ஆக்சைடு வளி மண்டலத்தில் சூடுபடுத்தினால் மிகவும் கிளர்வுள்ள படிக சேர்மம் ஒன்று கிடைக்கிறது. இது ஆக்சிஜனை சுலபமாக உறிஞ்சி பர் ஆக்சைடுவை விளைவிக்கிறது. ஹாலஜனுடன் சேர்ந்து ஹாலைடுவைத் தருகிறது. இது டிரை ஃபினைல் மெத்தில் தனி உறுப்பும் ஹெக்சா ஃபினைல் ஈத்தேனும் சேர்ந்த கலவையாகும். பென்சீன் கரைசலில் அதன் மூலக்கூறு எடை 383. இது டிரை ஃபினைல் மெத்தில் தனி உறுப்புவின் மூலக்கூறெடையான 243க்கும் ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேனின் மூலக்கூறெடையான 486க்கும் இடையேயுள்ளதாகும். ஆகையால் கிடைக்கப்பட்ட சேர்மம் இவ்விரு சேர்மங்களின் கலவையாகும். டிரை ஃபினைல் மெத்தில் தனி உறுப்பு மஞ்சள் நிறமுடையது. ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேன் நிறமற்றது. ஹெக்சா ஃபினைல் ஈத்தேனை 80°Cக்கு சூடுபடுத்தினால் 27 சதவிகிதம் தனி உறுப்பான டிரை ஃபினைல் மெத்திலாக பிரிகிறது. டிரை ஃபினைல் மெத்திலின் கிளர்வுக்கு காரணம் ஒற்றை எலெக்ட்ரானாகும்.


$$2\,(C_6H_5)_3\,C^{\cdot} \rightleftharpoons (C_6H_5)_3\,C-C\,(C_6H_5)_3$$

டிரைஃபினைல் மெத்தில் ஹெக்சாஃபினைல் ஈத்தேன்

36-1. (d) *பென்சாயின்* (Benzoin) $C_6H_5\,CH\,(OH)\,CO\,C_6H_5$

பென்சால் டிஹைடுவை நீரிய பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடன் அரை மணி நேரம் ஆவி மீள் கொதிப்புக்குட் படுத்தினால் பென்சாயின் விளைகிறது. விளைச்சல் 85%.


$$2\,C_6H_5\,CHO \xrightarrow{KCN} C_6H_5\cdot CHOH\cdot CO\cdot C_6H_5$$

பென்சால்டிஹைடு பென்சாயின்

பென்சாயினை $Ar^1\cdot CHO$ என்ற அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடுவுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் கலவை பென்சாயின் (Mixed benzoin) கிடைக்கிறது.



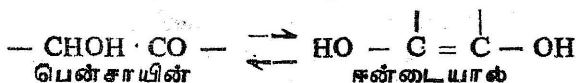
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO\, C_6H_5 + 2\, Ar^1 \cdot CHO \rightleftharpoons 2C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot Ar^1$

பென்சாயின்

அலிஃபாட்டிக் ஆல்டிஹைடுகள் பென்சாயின் சுருக்கத்தை கொடுப்பதில்லை.

பண்புகள்

படிக திண்மம். உருகுநிலை 137°C. ஒளி சுழற்றும் தன்மையது. கீட்டேன் தொகுதியையும், ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுயையும், ஃபிரக்ட்டோசை (fructose) போன்று ஒருங்கே பெற்றிருப்பதால் ∴பெஹ்லிங் கரைசலை ஒடுக்குகிறது. பென்சாயின்கள் ஆசிலியன்களைப்போல் (acyloin) இயங்கு சமநிலையில் ஈன்டையால்களாக (enediol) இருப்பதாக கருதப்படுகின்றன.



$$-CHOH \cdot CO- \rightleftharpoons HO - \overset{|}{C} = \overset{|}{C} - OH$$

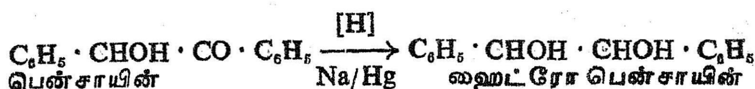
பென்சாயின் ஈன்டையால்

பென்சாயின் ஓசாசோணையும் கொடுக்கிறது.

பென்சாயினை ஒடுக்கினால் டிஆக்சிபென்சாயின் (Deoxy-benzoin), $C_6H_5\, CH_2\, CO\, C_6H_5$ கிடைக்கிறது. டிஆக்சி பென்சாயின் கிளர்வு கொண்ட மெத்திலீன் தொகுதியை பெற்றிருக்கிறது. பென்சாயினை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சால் டிஹைடுவும் பென்சாயிக் அமிலமும் கிடைக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சில் கிடைக்கிறது.

ஹைட்ரோ பென்சாயின்

பென்சாயினை சோடியும் ரசக் கலவையால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ரோ பென்சாயின் கிடைக்கிறது. ஹைட்ரோ பென்சாயினில் இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் இருப்பதால், டார்ட்டாரிக் அமிலத்தைப் போன்று ஒளி சுழற்றும் தன்மையடைந்து இடம் சுழற்றும் வடிவம், வலம் சுழற்றும் வடிவம், மெசோ வடிவம், என்ற மூன்று வடிவங்களில் காணப்படுகிறது. ரசிமிக் கலவையின் பெயர் ஹைட்ரோ பென்சாயின் (Hydro-benzoin), மெசோ வடிவத்தின் பெயர் ஐசோ ஹைட்ரோ பென்சாயின் (Isohydrobenzoin). இரண்டையும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

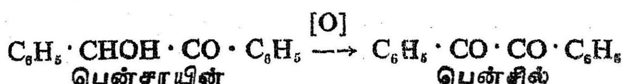


$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5 \xrightarrow[Na/Hg]{[H]} C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C_6H_5$$

பென்சாயின் ஹைட்ரோ பென்சாயின்

பென்சில்

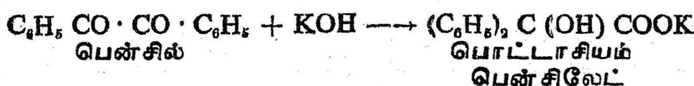
அடர் நைட்ரிக் அமிலத்தால் பென்சாயினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சில் கிடைக்கிறது. பென்சாயினை நீரிய பிரிடீனில் கரைத்துக்கொண்டு காப்பர் சல்ஃபேட்டுவால் ஆக்கிசிஜனேற்றம் செய்தால் தூய பென்சில் விளைகிறது. இரு முறைகளிலும் விளைச்சல் சுமார் 90 சதவிகிதமாகும்.



$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot C_6H_5 \xrightarrow{[O]} C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$$

பென்சாயின் பென்சில்

பென்சில் ஒரு மஞ்சள் நிற படிக திண்மம். உருகுநிலை 95°C. α-டை கீட்டோன் ஆகும். பென்சிலை ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவின் அசெட்டிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் மானோ ஆக்சைமையும், டை ஆக்சைமையும் கொடுக்கிறது. பென்சிலை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் எத்தானால் கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் பென்சிலிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பு கிடைக்கிறது, இவ்வினைக்கு பென்சிலிக் அமில அமைப்பு மாற்றம் (Benzilic acid rearrangement) எனப் பெயர் பென்சிலிக் அமிலத்தின் உருகுநிலை 150°C.



$$C_6H_5\,CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + KOH \longrightarrow (C_6H_5)_2\,C\,(OH)\,COOK$$

பென்சில் பொட்டாசியம் பென்சிலேட்

பென்சிலிக் அமிலத்தை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சோஃபினோன், $C_6H_5COC_6H_5$, கிடைக்கிறது. பென்சிலிக் அமிலத்தை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்துக்கொண்டு சிவப்பு பாஸ்பரசுடனும் ஹைட்ரையோடிக் அமிலத்துடனும் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் டைஃபீனைல் அசெட்டிக் அமிலம் $(C_6H_5)_2\,CH \cdot COOH$ கிடைக்கும்.

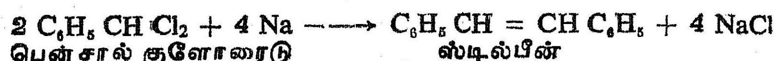
பென்சிலைக் ஒடுக்கினால் ஒடுக்கும் கரணிக்கு தகுந்தாற் போல் வினை பொருளைக் கொடுக்கிறது. சோடியம் ரசக்கலவையால் ஒடுக்கினால் ஹைட்ரோ பென்சாயினைத் தருகிறது. சோடியம் ஹைப்போ சல்ஃபைட்டுவின் எத்தனால் கரைசலால் ஒடுக்

கினால் பென்சாயின் விளைகிறது. டின் ரசக்கலவை—ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் எத்தனால் கரைசல் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் டிஆக்சிபென்சாயின் கிடைக்கிறது. நிக்கல் முன்னிலையில் 230°Cல் ஹைட்ரஜன் ஏற்றம் செய்தால் டைபென்சைல், $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ விளைகிறது. சின்க் ரசக் கலவை—ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் எத்தனால் கரைசல் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் ஸ்டில்பீன் (stilbene) கிடைக்கிறது.

ஸ்டில்பீன் (Stilbene)

s-டைஃபினைல் எத்திலீன் என்றும் ஸ்டில்பீனைக் கூறலாம். இது சிஸ்வடிவத்திலும் டிரான்ஸ் வடிவத்திலும் கிடைக்கிறது டிரான்ஸ் ஸ்டில்பீன் நிலையுள்ள சேர்மமாகும்.

(i) பென்சால் குளோரைடுவையும் சோடியத்தையும் சூடு படுத்தினால் ஸ்டில்பீன் கிடைக்கிறது.



$$2\,C_6H_5\,CH\,Cl_2 + 4\,Na \longrightarrow C_6H_5\,CH = CH\,C_6H_5 + 4\,NaCl$$
பென்சால் குளோரைடு ஸ்டில்பீன்

(ii) பென்சாயினை சின்க் ரசக் கலவை — ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் எத்தனால் கரைசல் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் ஸ்டில்பீன் கிடைக்கிறது.

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 + 4H \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 + 2H_2O$$
பென்சாயின் ஸ்டில்பீன்

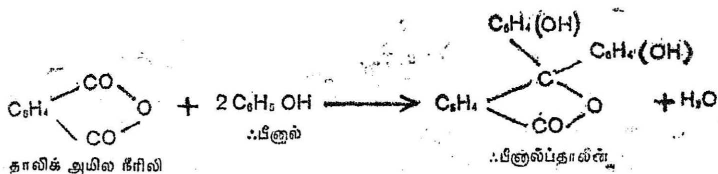
சில ஸ்டில்பீன் வழிப் பொருள்கள் மருந்தாக பயன்படுகின்றன. டையமீனோ—ஸ்டில்பீன் டைசல்ஃபானிக் அமில வழிப் பொருள்கள் துணிகளின் வெண்மையில் உறிஞ்சி ஒளி வீசலுக்கு பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

36-1. (e) *தாலின்கள்* (Phthaleins)

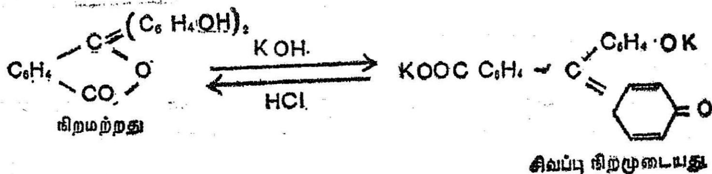
தாலின்கள் டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் வழிப் பொருள்களாகும். தாலிக் அமில நீரிலியையும் ஃபினாலையும் சேர்ந்து சூடு படுத்தினால் தாலின்கள் விளைகின்றன. இரண்டு ஃபீனால் மூலக்கூறுகளின் p-ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் தாலிக் அமில நீரிலியின் கார்போனைல் ஆக்சிஜனுடன் சேர்ந்து நீர் மூலக்கூறு வெளிப்பட்டு தாலின் விளைகிறது. தாலின்களில் முக்கியமானவை ஃபினால்ப்தாலினும் (phenophthalein) ஃபுளோரசீனும் (Fluorecein) ஆகும்.

ஃபினைல்ப்தாலின்

15 கி. தாலிக் அமில நீரிலி, 20 கி. ஃபினைல், 25 கி. நீரற்ற சின்க் குளோரைடு (அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம்) இம் மூன்றையும் 120°Cல் எட்டு மணி நேரங்கள் காய்ச்சினால் ஃபினைல்ப்தாலின் விளைகிறது. இதை சோடியம் ஹைட்ராக் சைடு கரைசலால் கரைத்தெடுத்துப் பிறகு அமிலத்தைச் சேர்த் தால் ஃபினைல்ப்தாலின் படிகிறது. நீரிய ஆல்கஹாலிலிருந்து படிகமாக்கி தூய்மைப் படுத்தப்படுகிறது.



ஃபினைல்ப்தாலின் நிறமற்றதாக விருப்பினும் காரக் கரைச லுடன் இளஞ் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. இதற்கு காரணம் குயினனாய்டு அமைப்பாகும்,

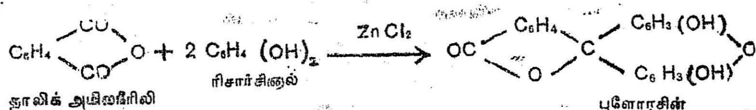


ஃபினைல்ப் தாலினின் உருகுநிலை 258°C. நீரில் குறைவாக கரையும். சுலபமாக நீர்த்த காரக் கரைசலில் கரைகிறது. காரக் கரைசலுடன் இளஞ் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுப்பதால் அது நிறங்காட்டியாக பயன்படுகிறது. பேதி மருந்தாக பயன் படுகிறது. மிகவும் அடர்ந்த கடுங்காரத்துடன் ஃபினைல்ப்தாலின் டிரை சோடியம் உப்புவைத் தருகிறது. $(NaOC_6H_4)_2C(OH)C_6H_4COONa$ என்பது அவ்வுப்புவின் அமைப்பு. இது நிற மற்றது.

ஃபுளோரோசீன்

தாலிக் அமில நீரிலியை ரிசார்சினாலுடன் நீரற்ற சின்க் குளோரைடு முன்னிலையில் (அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத் துடன்) 200°Cல் காய்ச்சினால் கருப்பான பொருள் விளையும். இதை காரக்கரைசலில் கரைத்தெடுத்து கரைசலுடன் ஹைட்ரோ

ஃபுளோரிக் அமிலத்தைக் கலந்தால் ஃபுளோரசீன் வீழ்படிவாகிறது. இது குவினனுய்டு அமைப்பையுடையது. சிவப்பு நிறத்தூள். நீரில் கரையாது. சுலபமாக ஆல்கஹாலில் கரையும்.



டை சோடியம் உப்பு யுரானைன் (Uranine) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. ஃபுளோரசீனை காரக்கரைசலில் கரைத்து நீர்த்தால் மஞ்சள் கலந்த பச்சை உறிஞ்சி ஒளி வீசல் கிடைக்கிறது. இப்பண்பு ரிசார்சினுலேயும், தாலிக் அமில நீரிலியையும் பண்பறிசோதனையால் கண்டறிய பயன்படுகிறது. நீர் செல்லும் பாதையை அறிய பயன்படுகிறது. இயோசின் (Eosin), எரித்ரோசின் முதலிய சாயப் பொருள்கள் ஃபுளோரசீனின் வழிப் பொருளாகும்.

இயோசின் என்பது டெட்ரா புரோமோ ஃபுளோரசீன் ஆகும். ஃபுளோரசீனை ஆல்கஹாலில் கரைத்துக் கொண்டு புரோமினேற்றம் செய்தால் இயோசின் விளைகிறது. ஒவ்வொரு ரிசார்சினுல் கருவிலும் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் புரோமினுல் பதிலீடு செய்யப்படுகின்றன. இயோசின் நீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலில் சற்று கரையும். ஆல்கஹால் கரைசலை நீர்த்தால் சிவப்பு உறிஞ்சி ஒளி வீசல் நிகழ்கிறது. அதன் சோடியம் உப்பு இளஞ் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கும் சாயமாக பயன்படுகிறது.

எரித்ரோசின் (Erythrosin) என்பது டெட்ரா அயோடோ ஃபுளோரசீனின் சோடியம் உப்பாகும். இது உணவு வகைக்கு சாயமாக பயன்படுகிறது.

மெர்கூரோகுரோம் (Mercurochrome) என்பது டைபுரோமோ ஃபுளோரசீனின் மெர்குரி வழிப் பொருளாகும். இதன் 2% நீர்க்கரைசல் வீரியம் பொருந்திய நச்சுக் கொல்லியாக பயன்படுகிறது. நீரில்கரையும், சிவப்பு நிறமானது.

36-2. சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு சேர்மங்கள்

சுருக்கப்பட்ட அமைப்பு சேர்மங்களில் முக்கியமானவை (a) நாஃப்தலின் (b) ஆந்த்ரசீன் (c) ஆந்த்ராகுயினேன் (d) அலிசாரின் (e) ஃபினுந்திரீன் (f) ஃபினுந்த்ராகுயினேன்.

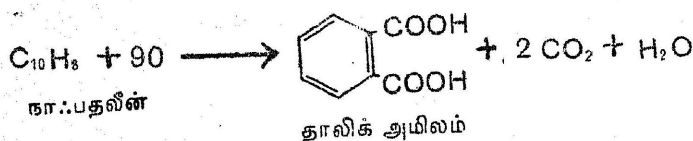
35-2. (a) *நா:ப்தலீன்* (Naphthalene) $C_{10}H_8$.

தயாரிப்பு : நிலக்கரிதாரில் நடுத்தரச் செறிவு எண்ணெயிலிருந்து (Middle oil) கிடைக்கப்பெறுகிறது. ஒரு டன் நிலக்கரிக்கு 2 பவுண்டு வீதம் கிடைக்கிறது. நடுத்தரச் செறிவு எண்ணெயை குளிரவைத்தால் நாஃப்தலின் யாவும் படிகமாக படிகிறது. படிகத்தை பிரித்துவிட்டு படிகத்தில் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் எண்ணெயை நன்ருக அழுத்திப்பிழிந்து நீக்குகிருர்கள். இவ்வாறு கிடைத்த கச்சா நாஃப்தலீன் திண்மத்தை நீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் முதலில் கழுவி மாசுக்களான ஃபீனுல்கள் நீக்கப்படுகின்றன. பிறகு சிறிது அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தி மற்ற மாசுக்கள் உப்பாகவும், சல்ஃபானிக் அமிலமாகவும் நீக்கப்படுகின்றன. நாஃப்தலீனை மேலும் தூய்மையாக்க பதங்கமாக்கப்படுகிறது.

ஐக்கிய அமெரிக்க நாட்டில் பெட்ரோலியம் பின்னத்தில் மெத்தில் நாஃப்தலீன் என்ற பொருள், $C_{10}H_6(CH_3)_2$, அதிகமாக கிடைக்கிறது. இதை 750°ல் 70 வா. ம. அ.வில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் நாஃப்தலீன், $C_{10}H_8$, கிடைக்கிறது.

உள்ளமைப்பு

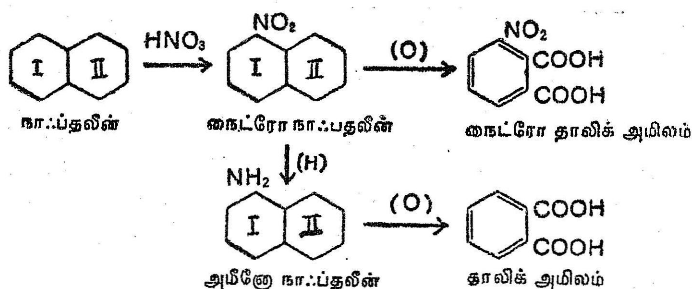
மூலக்கூறு எடையிலிருந்தும், பண்பறி, அளவறி சோதனைகளிலிருந்தும் நாஃப்தலீனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_8$ என்று தெரியவந்தது. அது பென்சீனைப்போன்று அரோமேட்டிக் பண்புகளையுடையதாக விருக்கிறது. (i) அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலம் நாஃப்தலீனை மெர்குரியின் முன்னிலையில் 300°Cல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்கிறது. விளைவது தாலிக் அமிலம். இதிலிருந்து நாஃப்தலீன் ஒரு ஆர்த்தோ பதிலீட்டு பென்சீன் என்று தெளிவாகிறது.



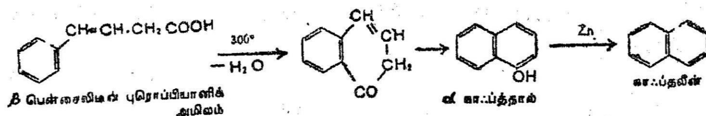
(ii) கிரேப் (Graebe) என்பவர் 1869 ஆம் ஆண்டில் கீழ்க் கண்ட வினையால் இரு பென்சீன் வளையங்கள் o-இடங்களில் பிணைத்திருப்பதாக காட்டினுர்.

மனே நைட்ரோ நா:ப்தலீனை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் o-நைட்ரோ தாலிக் அமிலம் கிடைக்

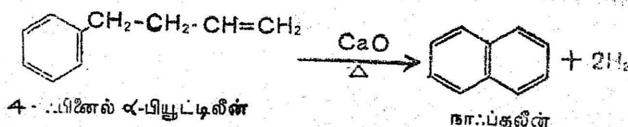
கிறது. நைட்ரோ தொகுதியையுடைய பென்சீன் கரு சிதைய வில்லை. நைட்ரோ நா.:.ப்தலீனை ஒடுக்கினால் அமீனோ நா.:.ப் தலீன் கிடைக்கிறது. இதை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. அதாவது அமீனோ தொகுதியையுடைய பென்சின் கரு சிதைகிறது. நைட்ரோ தொகுதியுடைய பென்சீன் கரு கிளர்வற்றது. ஆகையால் சிதையவில்லை. அமீனோ தொகு தியுடைய பென்சீன் கரு கிளர்வுடையது. ஆகையால் சிதை கிறது. காரபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல் மாத்திரம் மானோ நைட்ரோ நா.:.ப்தலீனை தாலிக் அமிலமாக மாற்றுகிறது. இது எதிர்பாராதது.



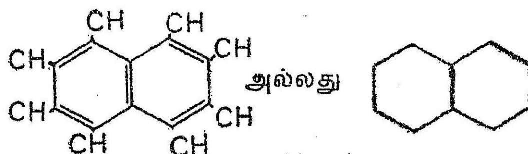
(iii) β-பென்சைலிடின் புரொப்பியானிக் அமிலத்தை 300°ல் காய்ச்சினால் α-நா.:.ப்த்தால் கிடைக்கிறது. α-நா.:.ப் தால் சின்க்தூளுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்தால் நா.:.ப்தலின் கிடைகிறது.



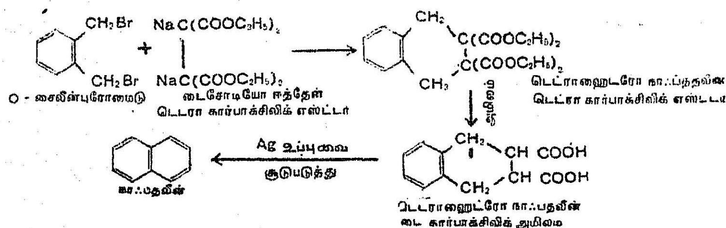
(iv) 4-.:.பினைல் α-பியூட்டிரினை பழுக்கக்காய்ச்சிய சோடாலைம் அல்லது கால்சியம் ஆக்சைடுவின்மேல் செலுத் தினால் நா.:.ப்தலீன் விளைகிறது.



எர்லன்மேயர் (Erlenmeyer) என்பவர் 1866-ம் ஆண்டில் பென்சீனைப் போன்ற அமைப்பை நாஃப்தலீனுக்கு தந்தார். அது கீழ்வருமாறு.

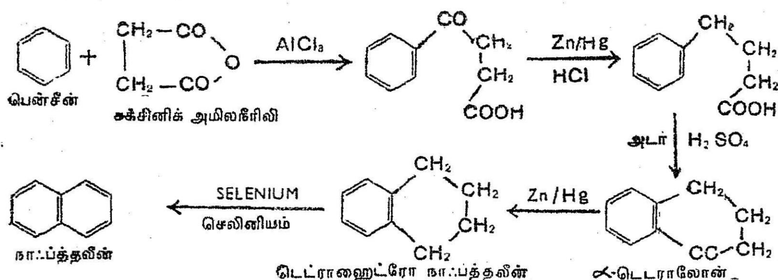


(v) o-சைலின் புரோமைடுவானது டைசோடியம் ஈத்தேன் டெட்ராகார் பாக்சிலிக் எஸ்ட்டருடன் வினைபுரிந்து டெட்ரா ஹைட்ரோ நாஃப்த்தலீன் டெட்ரா கார் பாக்சிலிக் எஸ்ட்டரை கொடுக்கிறது. இதை அமிலக்கரைசலுடன் ஆவிமீள் கொதிப்புக்குட்படுத்தினால் டெட்ராஹைட்ரோ நாஃப்த்தலீன் டைகார் பாக்சிலிக் அமிலம் விளைகிறது. இதன் சில்வர் உப்பை சூடுபடுத்தினால் நாஃப்தலீன் உண்டாகிறது.



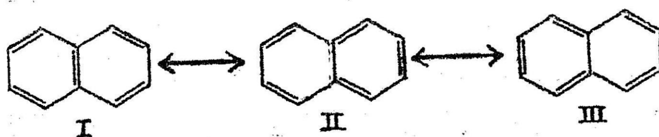
(vi) ஹாவர்த் தொகுப்பு (Havorth Synthesis) (1932)

பென்சீனை சக்சினிக் அமில நீரிலியுடன் அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரிவித்தால் ஒரு கீட்டோ அமிலம் விளைகிறது. இதை கிளம்மன்சன் முறையால் ஒடுக்கி, ஒடுக்கிக் கிடைத்தப் பொருளை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் வளையம் மூடுபட்டு α-டெட்ராலோன் (α-tetralone) கிடைக்கிறது. இதை மறுபடியும் சின்க்ரசக் கலவை — அமிலக்கலவையால் ஒடுக்கினால் டெட்ரா ஹைட்ரோ நாஃப்த்தலீன் கிடைக்கிறது. இதை செலினியத்துடனாவது பல்லாடியம் கலந்த மரக்கரியுடனாவது சூடுபடுத்தினால் நாஃப்த்தலீன் விளைகிறது.



குறிப்பு ∝-டெட்ராலோன் சேர்மத்தை 1 : 1 NaOH—KOH கலவையுடன் 220°Cல் சூடுபடுத்திஞல் 58% விளைச்சலில் நா∴ப்தலீன் கிடைக்கிறது.

(i) லிருந்து (vi) வரையிலுள்ள தொகுப்புக்கள் சில 1869ம் ஆண்டிலும் அதற்கு பின்னும் செய்யப்பட்டவை. இவையாவும் எர்லன் மேயர் வாய்பாடை உறுதிப்படுத்துகின்றன. பாம்பர் ஜர் (Bamberger) என்பவர் நா∴ப்தலீனுக்கு ஆர்ம்ஸ்டிராங்கும் பேயர் என்பவரும் பென்சீனுக்கு கொடுத்ததைப் போன்ற சென்டிரிக் (Centric) வாய்ப்பாடை தந்தார். இது ஒத்துக்கொள் ளப்படவில்லை. இரட்டைப் பிணைப்புகள் வெவ்வேறு இடத்தி லுள்ள உடன் இசைவு கலப்பு வாய்ப்பாடு நா∴ப்தலீனின் விளைக்கொப்ப இருப்பதாக கருதப்படுகிறது. அது கீழ்வரு மாறு.

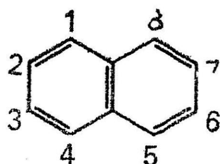


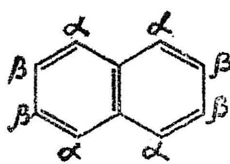
நா∴ப்தலீன் பென்சீனைவிட கிளர்வு கொண்டது. நா∴ப் தலீனிலுள்ள பிணைப்புகள் யாவும் சம நீளமுடையவையல்ல. சமன்பட்டவை (equivalent) யுமல்ல. பென்சீனில் எல்லா C-C பிணைப்பும் 1·39A°க்கு சமமானது. நா∴ப்தலீனில் $C_1—C_2 = 1·36A° = C_2—C_3 = 1·40A°$ $C_1—C_9 = 1·42A°$ $C_9—C_{10} = 1·39A°$. பென்சீன் இரு அமைப்புகளின் உடன் இசைவு கலப்பு வாத லால் அதன் உடன் இசைவு ஆற்றல் 36 கி. காலரி/மோல்.

நா∴ப்தலீன் மூன்று அமைப்புகளின் உடன் இசைவு ஆற்றல் 75கி. காலரி/மோல்.

நா∴ப்தலீன் வழிப்பொருள்களின் ஐசோமெரிசம்

நா∴ப்தலீன் பென்சீனைவிட அதிக பதிலீட்டு சேர்மங்களைக்கொடுக்கிறது.





α இடங்களை 1,4,5,8 என்ற எண்களால் குறிக்கலாம். β-இடங்களை 2,3,6,7 என்ற எண்களால் குறிக்கலாம். ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களில் α-என்றும் β-என்றும் இருவகையுண்டு. இரண்டு பதிலீடுகள் ஒரே வளையத்திலிருந்தால் ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா என்று கூறுவர். வெவ்வேறு வளையங்களிலிருந்தால் எண்களால் குறிப்பது வழக்கம். உதாரணமாக 4,5,—அல்லது α.α-டைகுளோரோ நா∴ப்தலீன். 1.4,5,8 எண்ணிக்கையுள்ள இடங்களை பெரி (Peri) என்றும் 2,3,6,7 என்ற இடங்களை ஆம்பி (amphi) என்றும் குறிப்பிடுவதும் உண்டு. நாஃப்தலீனில் α-இடம் மிகவும் வினைவலிவுள்ளதாக கருதப்படுகிறது.

பண்புகள்

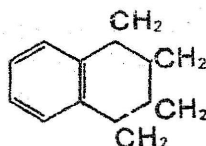
நாஃப்தலீன் ஒரு தகடுபோன்ற திண்மமாகும். அடர்த்தி எண் 1·145. உருகுநிலை 80°. கொதிநிலை 218°. நீரில் கரையாது. பென்சீன், ஈதர், சூடான ஆல்கஹால் முதலியவைகளில் கரையும். பிரகாசமான சுடருடன் எரிகிறது. நீராவியில் ஆவியாக மாறுகிறது. நாஃப்தலீன் பென்சீனைவிட வினைவலிவு (active) கொண்டது. ஹாலஜனேற்றம், நைட்ரோ தொகுதிஏற்றம், சல்ஃபான் ஏற்றம் முதலியவைகளுக்கு உட்படுகிறது·நைட்ரோ தொகுதியை ஒடுக்கி அமினோதொகுதியாக்கலாம். அமீனோதொகுதி டைஆசோ ஆக்கலுக்கு உட்படுகிறது. சல்∴பானிக் அமிலத்தை பொட்டாஷ் காரத்துடன் காய்ச்சினால் ∴பீனலிக்சேர்மம் (—OHதொகுதி) கிடைக்கிறது. பிக்ரிக் அமிலத்துடனும், 1,3,5—டிரை நைட்ரோ பென்சீனுடனும் நாஃப்தலீன் அணைவுச்சேர்மங்களை கொடுக்கிறது, நாஃப்தலீனை கண்டுபிடிக்கவும், நிர்ணயக்கவும் (Estimation) நா∴ப்

தலீன் பிக்ரேட் பயன்படுகிறது. அதன் உருகுநிலை 149°, அதன் வாய்ப்பாடு $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. நாஃப்தலீன் சோடியத்துடன் உலர்ந்த ஈதரில் வினைபுரிந்து இருவித டைசோடியம் கூட்டுப் பொருள்களைக் கொடுக்கிறது. ஒன்று 1,2-கூட்டுப்பொருள், மற்றொன்று 1,4-கூட்டுப்பொருள், நாஃப்தலின் ஆவியை காற்றினால் வனடியம் பென்டாக்சைடு முன்னிலையில் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமில நீரிலி கிடைக்கிறது.

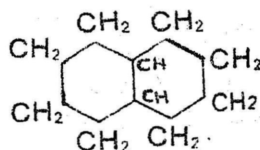
நாஃப்தலீன் ஒரு பூச்சிக்கொல்லியாகும். ஆனால் வலிமையுள்ள நச்சுக்கொல்லி (antiseptic) யல்ல. நிலக்கரிவாயு எரியும் பொழுது அதன் ஒளியை அதிகமாக்குகிறது.

(i) நா∴ப்தலீனில் ஹைட்ரஜனேற்றம்

பென்சீனைவிட நா∴ப்தலீன் சுலபமாக ஹைட்ரஜனேற்றம் அடைகிறது. நா∴ப்லீனை சோடியம்-எத்தனால் கலவையால் ஒடுக்கினால் டெட்ராஹைட்ரோ நா∴ப்தலீன் கிடைக்கிறது. இதை டெட்ராலின் (Tetralin) $C_{10}H_{12}$, என்று கூறுவர். நாப்தலீனை 10—15 வா·ம·அவில் நிக்கலின் முன்னிலையில் 240°Cல் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் டெட்ராலின் கிடைக்கிறது. 200°C இதேவினையை செய்தால் டெக்காலின் (Decalin) $C_{10}H_{18}$ கிடைக்கிறது. டெட்ராலினில் கூட்டுசேர்ந்த நான்கு ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் ஒரே வளையத்தில் இருக்கின்றன. டெக்காலினில் கூட்டுசேர்ந்த 10 ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் இருவளையங்களிலும் இருக்கின்றன.



டெடராலின் (கொதிநிலை 208°)



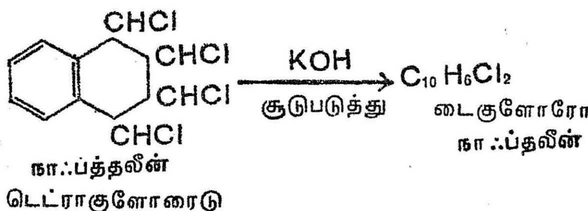
டெக்காலின்சிஸ் (கொதிநிலை 193°)
டிரான்ஸ் (கொதிநிலை 185°)

டெக்காலின் சிஸ்வடிவத்திலும் டிரான்ஸ் வடிவத்திலுமிருக்கிறது. இரண்டு ஐசோமர்களும் இரட்டை நாற்காலி உருவத்தை யுடையவை. நிக்கலை வினை வேகமாற்றியாக பயன்படுத்தினால் டிரான்ஸ்வடிவமும், பிளாட்டினத்தை வினை வேகமாற்றியாக பயன்படுத்தினால் சிஸ்–வடிவடெக்காலினும் கிடைக்கிறது.

டெக்காலினை தயார் செய்வது கடினம். செலவும் அதிகமாகும். டெட்ராலின் வார்னிஷ். பூச்சுவேலை முதலியவைகளுக்கு கரைப்பானாக பயன்படுகிறது.

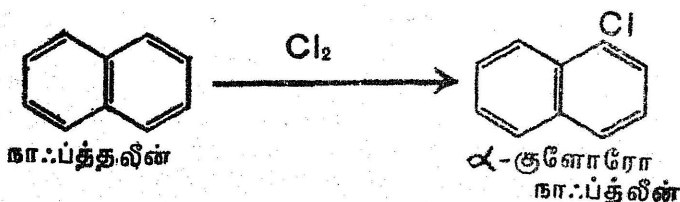
(ii) *நா∴ப்தலீனின் ஹாலஜனேற்றம்*

பென்சீனைவிட நா∴ப்தலீனை சுலபமாக ஹாலஜனேற்றம் செய்யலாம், நா∴ப்தலீனை குளோரோ∴பார் மில்கரைத்துக் கொண்டு அதன் ஊடே உலர்ந்த குளோரினை அரை வெப்ப நிலையில் செலுத்தினால் முதலில் நா∴ப்தலீன் டைகுளோரைடுவும், $C_{10}H_8Cl_2$, பிறகு கடைசியாக நா∴ப்தலீன் டெட்ராகுளோரைடு $C_{10}H_8Cl_4$வும் கிடைக்கின்றன. இது ஒருதிண்மம், உருகுநிலை 182C°. இதை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக்அமிலம்.



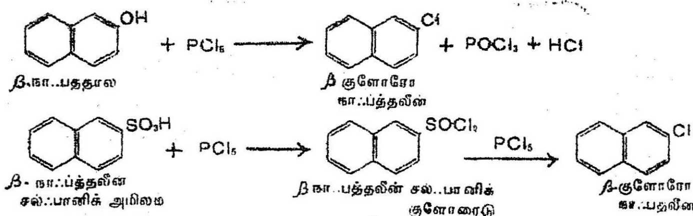
கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சூடுபடுத்தினால் மூன்று ஐசோமர் டைகுளோரோ நா∴ப்தலீனும் கிடைக்கின்றன.

நா∴ப்தலீனை அதனுடைய கொதிநிலையில் குளோரினேற்றமோ, புரோமினேற்றமோ செய்தால் 95% α-வழிப்பொருளும் 5% β-வழிப்பொருளும் கிடைக்கின்றன. 80°Cல் இரும்பு வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹாலஜனேற்றம் செய்தாலும் இதே விளைச்சல் கிடைக்கிறது. α-நா∴ப்தலீன் சல்∴பானிக் அமிலத்தை PCl_5 உடன்வினை புரிந்தால் αகுளோரோ நா∴ப்தலீன் கிடைக்கும்.



∝குளோரோ நா∴ப்தலீன் ஒருநீர்மம். கொதிநிலை 263°C. மசகுவாக பயன்படுகிறது. கொதிக்கும் காரமும் இதை பாதிக்காது. இறுதிநிலை (exhaustive) குளோரினேற்றத்தால் எல்லா ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் குளோரினால் பதிலீடுசெய்து $C_{10}Cl_8$ என்ற திண்மத்தைப் பெறலாம். பல்குளோரோ நாப்தலின்கள் ஹலோ வாக்ஸ் (Halowax) என்ற பெயரால் மேல் பூச்சுக்கு பயன்படுகிறது.

β-குளோரோ சேர்மத்தைப்பெற β-நா∴ப்தாலை PCl_5 உடன் வினைபுரியச்செய்ய வேண்டும். அல்லது β-நா∴ப்தைல் அமீனை டைஅசோஆக்கலுக்குடப்படுத்தி 'சாண்ட்மேயர்வினையால்பெறலாம். அல்லது β-நா∴ப்தலீன் சல்∴பானிக் அமிலத்தை PCl_5 உடன் வினைபுரிந்தும் பெறலாம்.



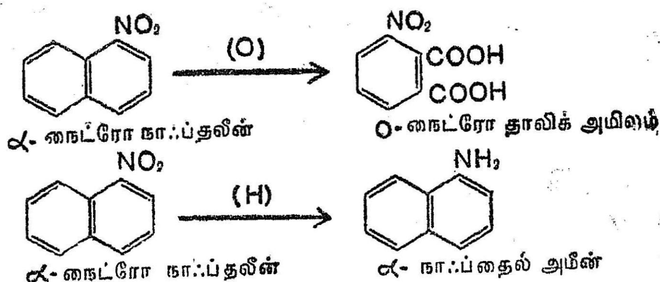
β-குளோரோ நா∴ப்தலீன் ஒருபடிகதிண்மம். உருகு நிலை 56°C

(iii) நா∴ப்தலீனில் நைட்ரோஏற்றம்

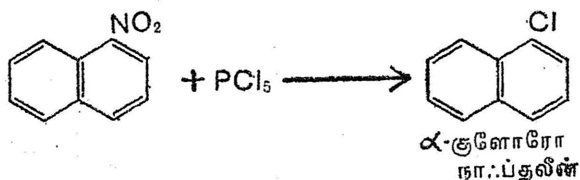
∝-நைட்ரோ நா∴ப்தலீன்

நா∴ப்தலீனை அரை வெப்பநிலையில் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச்செய்தால் 95 சதவிகித விளைச்சலில் ∝-நைட்ரோ நா∴ப்தலீன் கிடைக்கிறது' வெப்ப நிலையை அதிகரித்து மேலும் அடர் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் 1,8–டை நைட்ரோ நா∴தலீன் விளைகிறது.

∝-நைட்ரோ நா∴ப்தலீன் ஒரு மஞ்சள் நிறபடிகதிண்மம் இருவடிவங்களிலிருக்கிறது. ஒன்றின் உருகுநிலை 52° மற்றொன்றின் உருகுநிலை 58C°. நீரில்கரையாது, நீராவியால் ஆவியாக்க முடியாது. பென்சீன், ஈதர், சூடான ஆல்கஹால் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். ∝-நைட்ரோ நா∴ப்தலீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் O-நைட்ரோ தாலிக்அமிலம் கிடைக்கிறது. ஒடுக்கினால் ∝-நா∴ப்தைல்அமீன் கிடைக்கிறது.



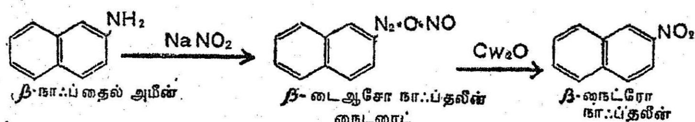
பாஸ்பரஸ் பென்ட்டா குளோரைடுவுடன் வினைபுரிந்து α-குளோரோ நா∴ப்தலீனைக் கொடுக்கிறது.



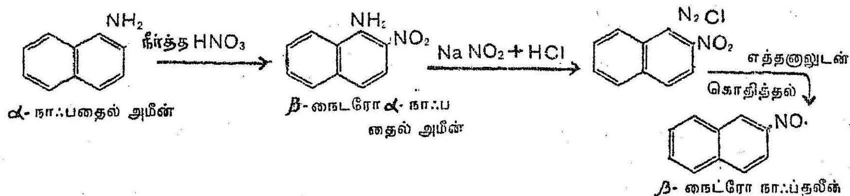
β-நைட்ரோ நா∴ப்தலீன்

β-நைட்ரோ நா∴ப்தலீனை நேராக பெற முடியாது. இதை θ-நா∴ப்தைல்அமீன் அல்லது α-நா∴ப்தைல் அமீனிலிருந்து தான் பெற முடியும்.

β-நா∴ப்தைல் அமீன்நைட்ரேட்டை, சோடியம் நைட்ரைட்டுவுடன் முதலில் வினை புரிவித்தால். β–டைஆசோ நா∴ப்தலீன் நைட்ரைட் கிடைக்கிறது. அதை கூப்ரஸ் ஆக்சைடுவுடன் வினைபுரியச்செய்தால் β–நைட்ரோ நா∴ப்தலீன் கிடைக்கும்.



β-நைட்ரோ நா∴ப்தலீனைப் பெற α-நா∴ப்தைல் அமீனை முதல் நைட்ரோ ஏற்றம்செய்து கீழ்க்கண்டவாறு பெறலாம். முதலில்



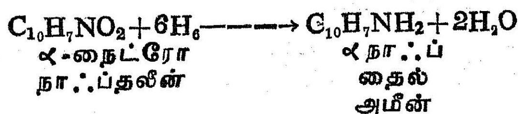
β-நைட்ரோ-α-நாஃப்தைல் அமீன் கிடைக்கும். இதை சோடியம் நைட்ரைட்டுவும்-ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவின் ஆல்கஹால்கரைசலும் சேர்ந்தகலவையால் டைஆசோ ஆக்கிப்பிறகு டைஆசோதொகுதியை கொதிக்கும் எத்தில் ஆல்கஹாலால் நீக்கினுல் β-நைட்ரோ நாப்ஃதலீன் விளையும்.

β-நைட்ரோ நாப்தலீன் நிறமற்றதிண்மம். உருகு நிலை 79°. நீராவியில் ஆவியாகும் தன்மையது.

(iv) *நாஃப்தைல் அமீன்* $C_{10}H_7NH_2$

α-நாஃப்தைல் அமீன்

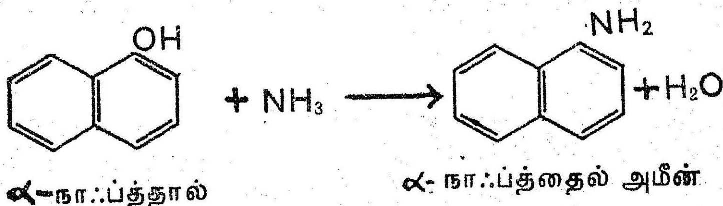
α-நைட்ரோ நாஃப்தலீனை இரும்புத்தூள்-ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக்கலவையால் 50°Cல் ஒடுக்கினுல் α-நாஃப்தைல் அமீன் கிடைக்கிறது:



$$C_{10}H_7NO_2 + 6H_6 \longrightarrow C_{10}H_7NH_2 + 2H_2O$$

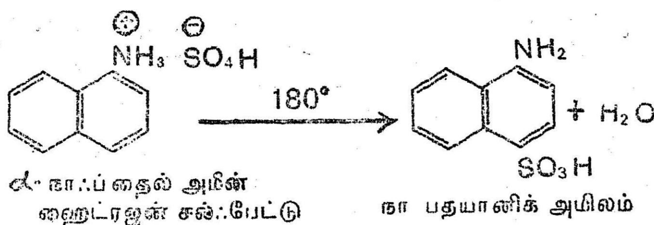
α-நைட்ரோ நாஃப்தலீன் → α நாஃப்தைல் அமீன்

α-நாஃப்தாலை அமோனியா—சின்க்குளோரைடு மூலக்கூறு அணைவுச்சேர்மத்துடன் 250°Cல் சூடுபடுத்தினுல் α-நாஃப்தைல் அமீன் விளைகிறது,



நாஃப்தலீனை சோடமைடு, $NaNH_2$,வுடன் சேர்த்து காய்ச்சினுலும் α-நாஃப்தைல் அமீன் விளைகிறது.

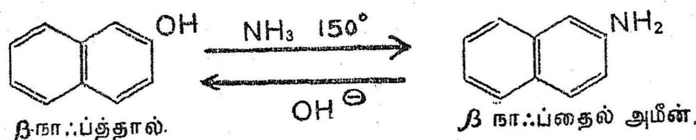
∝-நாஃப்தைல் அமீன் ஒரு திண்மம். ஊசிபோன்று படிகமாகிறது. உருகுநிலை 50°C. பழுப்புநிறமாக, காற்றில்பாட்டால், மாறுகிறது. பதங்கமாகும். நீராவியால் ஆவியாகும். நீரில் கரையாது, ஆல்கஹாலிலும் பென்சீனிலும் சுலபமாக கரையும். கொதிக்கும் குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ∝-நாஃப்த்தாகுயினோன் (∝-nephthaquinane) கிடைக்கிறது. பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலம்கிடைக்கிறது. ∝-நாஃப்தைல் அமீனின் உப்புக்கரைசலுடன் ஃபெர்ரிக்குளோரைடு அல்லது குரோமேட்டுபோன்ற ஆக்சிஜனேற்றும் கரணியை சேர்த்தால் நீலநிற வீழ்ப்படிவுஉண்டாகிறது. இவ்வினையை β-நாஃப்தைல் அமீன்கொடுப்பதில்லை. ∝-நாஃப்தைல் அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடு நீரில் மிகக்குறைவாகவே கரைகிறது. அதிகஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தைச்சேர்த்தால் ஹைட்ரோகுளோரைடு வீழ்படிவாகிவிடுகிறது. -∝நாஃப்தைல் அமீனானது, சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுவைக் கொடுக்கிறது. இதை 180°க்கு காய்ச்சினால் நா∴ப்தயோனிக் அமிலம் (Naphthionic acid) அல்லது 1,4—நாஃப் தைல்அமீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இது ஆசோசாயம் செய்ய பெரிதும் பயன்படுகிறது.



ஒளிப்படத்தயாரிப்பில் ∝-நாஃப்தைல் அமீனைசிறிதளவு சேர்த்தால் நீலநிறத்தைக் கொடுக்கிறது.

β-நா∴ப்தைல் அமீன்:

வியாபார முறையில் β-நாஃப்த்தாலிலிருந்து தயாரிக்கப்படுகிறது, β-நாஃப்த்தாலை அடர்அமோனியாவுடனும் அமோனியம் பைசல்ஃபைட்டுவின் நீரிய கரைசலுடனும் 150° Cயில் 6 வா.ம. அ.வி.ல் வினைபுரிவித்தால் β-நாஃப்தைல் அமீன் கிடைக்கிறது. இதற்கு புக்கரர்வினை (Bucherer reaction) யெனப்பெயர்,



β-நைட்ரோ — நாக்ப்தலீனை ஒடுக்கியும் β-நாஃப்தைல் அமீனைப் பெறலாம்,

இது மணமற்ற தகட்டுதிண்மம். உருகுநிலை 112°, நீரா வியில் ஆவியாகும் புற்றுநோயை உண்டாக்கக்கூடியது. ஆசோ சாயத்தைசெய்ய பயன்படுகிறது. பொட்டாசியம்பர் மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலத்தைக்கொடுக்கிறது,

(v) *நாஃப்தலின் சல்ஃபானிக்அமிலங்கள்* $C_{10}H_7SO_3H$

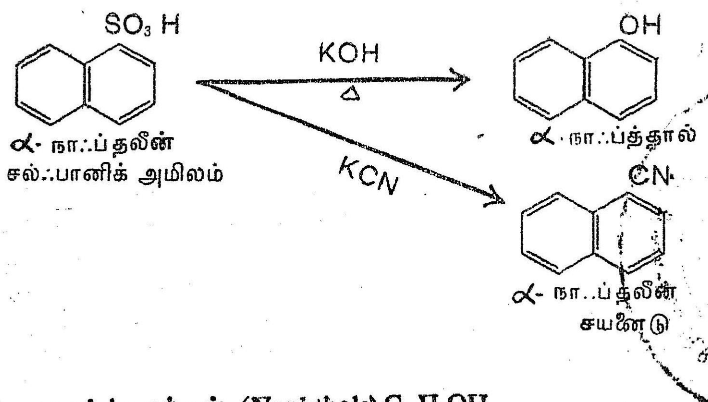
நாஃப்தலீனை அடர் சல்க்பூரிக் அமிலத்துடன் 80°Cக்கு கீழ் வினைபுரிந்தால் α-நாஃப்தலீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக் கிறது. இதன் உருகு நிலை 91°C. மிகை வெப்பமுடைய நீராவி α-நாஃப்தலின் சல்ஃபானிக் அமிலத்தை நீராற்பகுத்து நாஃப் தலீனையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது. α-நாஃப் தலீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தை மேலும் சல்ஃபானேற்றம் செய் தால் 1,5-நாஃப்தலீன் டைசல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

நாஃப்தலீன் அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 165°ல் வினை புரியச்செய்தால் 85%விளைச்சலில் β-நாஃப்தலீன் சல்பானிக் அமிலம்விளைகிறது. இதன் உருகுநிலை 102°ஆகும். மிகை வெப்பமுடைய நீராவி இதைபாதிப்பதில்லை. ஆகையால் இப் பண்பை பயன்படுத்தி இரண்டையும் பிரிக்கலாம். β-நாஃப்தலீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தை மேலும் சல்ஃபானேற்றத்திற்கு உட் படுத்தினால் முக்கிய 2,7,-நாஃப்தலீன் டைசல்ஃபானிக் அமிலம் விளைகிறது.

பண்புகள்

சல்ஃபானிக் அமிலங்கள் படிக உருவமுடையவை. நீர் உறிஞ்சும் தன்மையை உடையவை. பொட்டாஷ்காரத்துடன் உருக்கினால் நாஃப்த்தாலை கொடுக்கின்றன. பொட்டாசியம் சயனைடுவுடன் காய்ச்சிவடித்தால் சயனைடுகளை கொடு

கின்றன. ∝-நாஃப்தலீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தின்கால்சியம், லெட் உப்புக்கள் β-சல்ஃபானேட்டுகளைவிட அதிகமாக நீரில் கரையும் தன்மையை உடையவை.

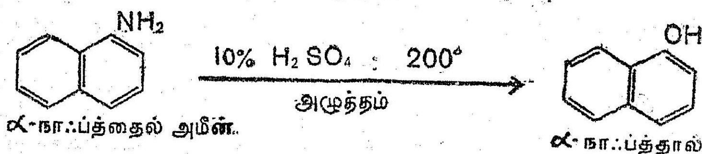


(vi) *நா.:.ப்த்தால்கள்* (Naphthols) $C_{10}H_7OH$

∝-நாஃப்த்தால்

(அ) ∝-நாஃப்த்தைல் அமீனை,டைய சோவினைக்குட்படுத்திப் பிறகு விளைந்தபொருளை நீருடன் கொதிக்கவைத்தால் ∝-நாஃப்த்தால் கிடைக்கிறது.

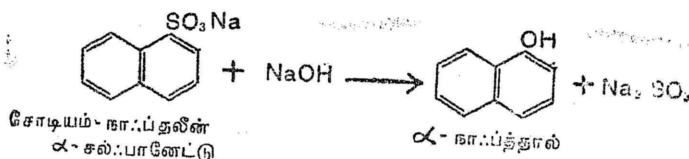
(ஆ) ∝-நாஃப்த்தைல் அமீனை 10% சல்பூரிக்அமிலத்துடன் 200°Cல் மிகை அழுத்தத்தில் வினைபுரியச்செய்தால் ∝-நா.:.ப்த்தால் அதிக விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.



(இ) *வியாபாரமுறை:*

சோடியம் நாஃப்தலீன்—∝-சல்ஃபானேட்டுவை காரத்துடன் சேர்த்து 300°ல் சிறிது நீருடன் காய்ச்சினால் ∝-நாஃப்த்தாலின் சோடியம் உப்பு விளைகிறது. விளைபொருளை நீருடன்

கலந்து பிறகு கார்பன்டை ஆக்சைடு அல்லது நீர்த்த சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச்செய்தால் α-நாஃப்த்தால் படிகிறது. இதை வடிகட்டிப்பிரித்தெடுத்து குறையழுத்தத்தில் காய்ச்சிவடித்தால் தூய α-நாஃப்த்தால் கிடைக்கும்.



பண்புகள்

α-நாஃப்தால் ஊசிபோன்ற திண்ம படிகங்களில் படிகிறது அதன் உருகுநிலை 93°. நீரில் குறைந்து கரையும். ஈதர் ஆல்கஹால், பென்சீன் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாக கரையும். சிறிது வெப்பப்படுத்தினால் பதங்கமாகும். நீராவியால் ஆவியாகமாறும். காரக்கரைசலில் கரைகிறது. ஆனால் காரக் கார்பனேட்டு கரைசலில் கரையாது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சோடியம் நாஃப்த்தாக்சைடுவை, $C_{10}H_7ONa$,த் தருகிறது. இதை CO_2 வால்சிதைத்து நாஃப்த்தாலைப்பெறலாம். நாஃப்தாலின்ஹைட்ரஜன் அணுவை அசைல் தொகுதியாலாவது, அல்க்கைல் தொகுதியாலாவது பதிலீடு செய்யலாம். நாஃப்த்தலின்—OH தொகுதியை ஹாலஜனால் பதலீடு செய்யலாம். α-நாஃப்த்தாலை நைட்ரோ ஏற்றமும் சல்ஃபானேற்றமும் செய்யலாம். α-நாஃப்த்தாலை சின்க்குளோரைடு —அமோனியா மூலக்கூறு சேர்மத்துடன் வினைபுரியச்செய்து α-நாஃப்த்தைல் அமீனைப்பெறலாம். α-நாஃப்த்தாலை ஆல்கஹாலுடனும் சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்துடனும் சூடு செய்தால் ஈதர் கிடைக்கிறது.

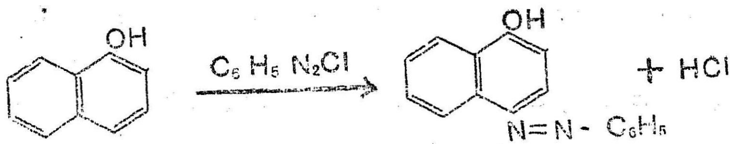
α-நாஃப்த்தாலிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற முக்கிய பட்டு, ரோமங்களுக்கான சாயங்கள் :-

நாஃப்த்தால் மஞ்சள் (Naphthol yellow) அல்லது 2, 4-டைநைட்ரோ நாஃப்த்தால் 7-சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் பொட்டாசியம் உப்பு ; மார்ட்டியஸ் மஞ்சள் (Martiu's yellow) அல்லது 2-4-டை நைட்ரோ நாஃப்த்தாலின் சோடியம் உப்பு.

பண்பறி சோதனைகள்

1. α-நாஃப்த்தாலுடைய நீர்த்த ஆல்கஹால் கரைசல் சூடான ஃபெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதாநிற α-டை

நாஃப்த்தால் வீழ்ப்படிவைத் தருகிறது. ∝-டை நாஃப்த்தாலின் (∝-dinaphthol) வாய்பாடு $HOC_{10}H_6C_{10}H_6OH$. 2. ∝-நாஃப்த்தால் பிக்ரிக் அமில கரைசலுடன் ஆரஞ்சு நிற பிக்ரேட்டைத் தருகிறது. 3. ∝-நாஃப்த்தாலின் நீர்த்த சோடியம் ஹைட்ராக் சைடு கரைசல் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடுவுடனும் காப்பர் தூளுடனும் சேர்த்து காய்ச்சினால் நீல நிறம் தோன்றுகிறது, 4. மாலிஷ் வினை(Molisch reaction) : கார்போஹைட்ரேட்டுவையுடைய புரதத்தின் கரைசலுடன் ∝-நாஃப்த்தாலின் ஆல்கஹால் கரைசலையும் அடர்சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்தையும் (சிறிதளவு) கலந்தால் ஊதா நிறம் கூடுமிடத்தில் உண்டாகும் 5. டையசோ உப்புவுடன் இணைந்து சாயத்தைக் கொடுக்கிறது. 4-வது இடத்தில் இணைகிறது.



β-நாஃப்த்தால்

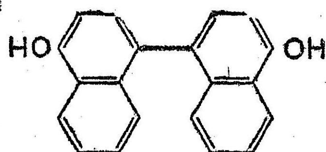
(அ) நாஃப்த்தலின் β-சல்ஃபானிக் காரத்துடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் β-நாஃப்த்தால் கிடைக்கிறது.

(ஆ) β-நாஃப்த்தைல் அமீன் டையசோ வினைக்குட்படுத்திப் பிறகு நீருடன் சேர்ந்து கொதிக்கவைத்து β-நாஃப்த்தாலை பெறலாம்.

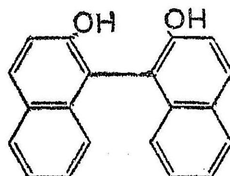
பண்புகள்

β-நாஃப்த்தால் பளபளப்பான ராம்பிக் படிகங்களாக படிகிறது. உருகுநிலை 123°. பதங்கமாகிறது. நீராவியில் ஆவியாகிறது. சூடான ஃபெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் β-டைநாஃப்த்தாலை, $HOC_{10}H_6C_{10}H_6OH$, க்கொடுக்கிறது. இது ஒரு பச்சை நிற வீழ்படிவு. β-நாஃப்த்தால் டையசோ உப்புவுடன் 1வது இடத்தில் இணைகிறது. (∝-நாஃப்த்தால் 4-வது இடத்திலும் சில சமயம் 2-வது இடத்திலும் இணைகிறது). β-நாஃப்த்தாலும், அதன் சாலிசிலிக் எஸ்ட்டரும் (பெட்டால், betol) சிறுகுடல் நச்சுக் கொல்லியாகும். β-நாஃப்த்தைல் எத்தில் ஈதர் சோப்புடன் கலக்கும் வாசனைப்பொருளாகும். நெரோலின், Nerolin), கோபால்ட்டை பண்பறி சோதனையில் கண்டுபிடிக்க ∝-நைட்ரோசோ β-நாஃப்த்தால் பயன்படுகிறது. அதன் வாய்

பாடு $C_{18}H_6$ (NO) OH, நிக்கலும் கோபால்ட்டும் சேர்ந்திருக்கும்பொழுது கோபால்ட்டை மாத்திரம் நிர்ணயிக்க ∝-நைட்ரோ β-நாஃப்த்தால், $C_{10}H_6$ (NO_2) OH, என்ற சேர்மம் பயன்படுகிறது. டைநாஃப்த்தால்களின் அமைப்பு :—



∝- டை நா.ஃப்த்தால்
(4, 4'-bis - 1. NAPHTHOL)



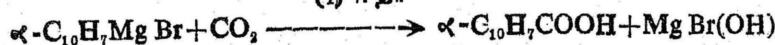
β-டை நா.ஃப்த்தால்
(1, 1'-bis-2-NAPHTHOL)

(vii) *நாஃப்தலீன் கார்பாக்சில் அமிலங்கள்*

நாஃப்தலீன் 1-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை ∝-நாஃப்த்தாயிக் அமிலம் (∝-Naphthoic acid) அல்லது 1-நாஃப்த்தாயிக் அமிலம் என்று கூறலாம்.

இதன் உருகுநிலை 161°. நாஃப்தலீன் 2-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை β-நாஃப்த்தாயிக் அமிலம் அல்லது 2-நாஃப்த்தாயிக் அமிலம் என்று கூறுவர். அதன் உருகுநிலை 184°

சார்புடைய சயனைடுகளை நீராற்பகுத்தால் அமிலம் கிடைக்கும், அல்லது அசெட்டைல் நாஃப்தலீனை சோடியம் ஹைப்போகுளோரைட்டினால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் அமிலம் கிடைக்கும். நா.ஃப்த்தைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவை உலர்ந்த ஈதரில் CO_2 உடன் வினைபுரிவித்து பிறகு நீராற்பகுத்தாலும் அமிலம் கிடைக்கும்.



$$\alpha\text{-}C_{10}H_7MgBr + CO_2 \xrightarrow[\text{(i) நீராற்பகுப்பு}]{\text{(i) ஈதர்}} \alpha\text{-}C_{10}H_7COOH + MgBr(OH)$$

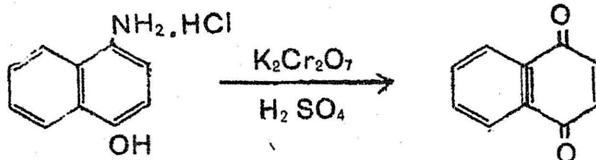
∝-β-நா.ஃப்த்தாயிக் அமிலங்கள் நீரில் கரையாதவை. சோடாலைம் உடன் காய்ச்சினால் நாஃப்தலீனைத்தருகின்றன. இரண்டும் கார்பாக்சி அமிலங்களின் மற்ற வினைகளை தருகின்றன.

(viii) *நாஃப்த்தாகுயினோன்கள்* (Naphthaquinone) $C_{10}H_6O_2$.

அறிமுறைப்படி 1,2—;1,4—;1,5—;1,7—;2,3—;2,6—என ஆறு நா.ஃப்த்தாகுயினோன்கள் இருக்கவேண்டுமாயினும் 1,2—;1,4—;2,6—; என்ற மூன்று ஐசோமர்களே கிடைக்கப் பெற்றிருக்கின்றன. இவைகளின் பெயர்கள் முறையே β-நா.ஃப்த்தாகுயினோன், ∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோன், ஆம்.ஃபி நா.ஃப்த்தாகுயினோன் ஆகும்.

∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோன் (∝-Naphthaquinone)

∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோன் சேர்மம் p-பென்சோகுயினோனைப் போன்றது. நா.ஃப்தலீனை அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்துக் கொண்டு கொதிக்கவைத்து, குரோமிக் அமிலத்தாலாவது, காற்றுல் வனடியம் பென்ட்டாக்ஸைடு முன்னிலையிலாவது, ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால், ∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோன் கிடைக்கிறது. ∝-நா.ஃப்தைல் அமீனையாவது, ∝-அல்லது 1,4—நாஃப்தலீன் வழிப்பொருளையாவது ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நா.ஃப்த்தாகுயினோன் கிடைக்கிறது.

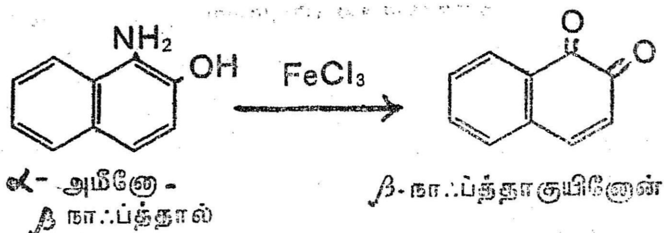


1- அமினோ-4ஹைடராக்சி நா.ஃபதலீன் ∝- நா.ஃப்த்தாகுயினோன்

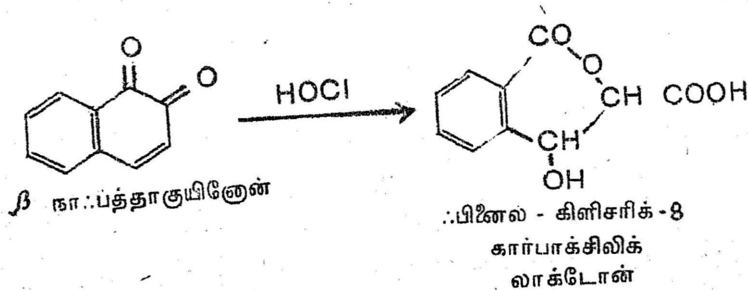
∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோன் ஒரு மஞ்சள்நிற தகட்டுப்படிகமாகும். உருகுநிலை 125°. குயினோன்களுக்கான நெடியேறும் மனமுடையது. 100°Cல் பதங்கமாகிறது. நீராவியில் ஆவியாகிறது. சல்.ஃபூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கினுல் 1,4-டை ஹைட்ராக்சி நா.ஃப்தலீன் கிடைக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக்அமிலம் கிடைக்கிறது. இரத்தத்தை தோயவைக்கும் வைட்டமின் K_1ம்K_2ம் ∝-நா.ஃப்த்தாகுயினோனின் வழிப்பொருளாகும் இதன் வழிப்பொருள்கள் சாயமாகவும் பயன்படுகின்றன.

β-நா.ஃப்த்தாகுயினோன்.

∝-அமினோ-β நா.ஃப்த்தாலை குரோமிக்அமிலம் அல்லதுஃபெர்ரிக்குளோரைடு வால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் β-நா.ஃப்த்தாகுயினோன் விளைகிறது.



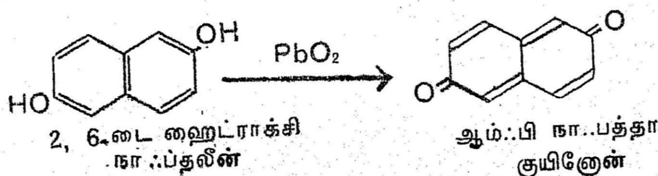
β-நா.:.ப்த்தாகுயினோன் சிவப்பு ஊசிகளாக படியும் திண்மமாகும். 115°Cல் உருகாமலேயே சிதைகிறது. மணமற்றது. ஆவியாகமாருது. ஒடுக்கினால் 1,2—டைஹைட்ராக்சி நா.:.ப்தலீன் கிடைக்கிறது. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. குளோரின் நீராலாவது, ஹைப்போ குளோரஸ் அமிலத்தாலாவது ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் .:.பினைல்கிளிசரிக்-o-கார்பாக்சிலிக் லாக்ட்டோன் கிடைக்கிறது.



β-நா.:.ப்த்தாகுயினோன் O-டைகீட்டோனைப் போன்ற வினைகளைத் தருகிறது.

ஆம்.:.பிநா.:.ப்த்தாகுயினோன் :

2,6—டைஹைட்ராக்சி நா.:.ப்தலீனை பென்சீன் கரைசலில் எடுத்துக்கொண்டு வினைவலிவுள்ள லெட்டை ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆம்.:.பி நா.:.ப்த்தாகுயினோன் விளைகிறது.



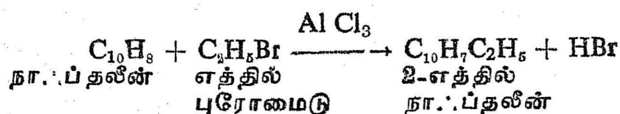
ஆம்ஃபி நாஃப்த்தாகுயினோன் ஆரஞ்சு நிற பட்டகத்தில் படிகிறது. உருகுநிலை 135°C. மணமற்றது. ஆவியாகாது. உருகுநிலை 135°C. அதன் ஐசோமர்களைவிட சிறந்த ஆக்சிஜனேற்றும் கரணியாகும்.

(ix) *நாஃப்தலினின்படிவரிசை சேர்மங்கள்* (Homologues of naphthalene)

மிகச்சிறிய அளவில் மெத்தில்-நாஃப்தலீனும், எத்தில்-நாஃப்தலீனும் நிலக்கரிதாரில் கிடைக்கின்றன. இவைகளை ஃபிரைடல்-கிராஃப்ட்ஸ் வினையாலும் வுர்ட்ஸ்ஃபிட்டிக் வினையாலும் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கலாம். α-மெத்தில் நாஃப்தலீன் ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 242°C. β-மெத்தில்ஃ நாஃப்திலீன் ஒருதிண்மம், உருகுநிலை 32°. இவைகளின் சல்ஃபனேட்டுகளை பஞ்சாலைகளில் நனைக்கும் கரணிகளாக (Wetting agents) பயன்படுத்துகிறார்கள். அல்க்கைல் நாஃப்தலீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நாஃப்த்தாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. எத்தில் நாஃப்தலீனையும் மெத்தில் நாஃப்தலீனையும் கீழ்க்கண்டவாறு தயாரிக்கலாம்.

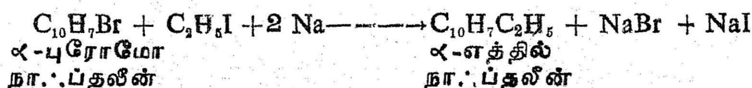
(அ) ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ்வினை

நாஃப்தலீனை, அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன். அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் வினைபுரியச்செய்தால் (குறைவெப்பநிலையில்) அல்க்கைல் நாஃப்த்தலீன் கிடைக்கிறது. உயர் வெப்ப நிலையில் நாஃப்தலீன் சிதைகிறது. மெத்தில் அயோடைடுவுடன் வினைபுரியும் பொழுது 1.மெத்தில் நாஃப்தலீனும், 2-மெத்தில் நாஃப்தலீனும் கிடைக்கின்றன. எத்தில்புரோமைடுவுடன் வினை புரியும்பொழுது 2-எத்தில் நாஃப்தலீன் மாத்திரமே கிடைக்கிறது.



$$C_{10}H_8 + C_2H_5Br \xrightarrow{Al\,Cl_3} C_{10}H_7C_2H_5 + HBr$$

(ஆ) α-புரோமோ நாஃப்தலீனை அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் சோடியத்தின் முன்னிலையில் வினைபுரியச்செய்தால் (வுர்ட்ஸ்-ஃபிட்டிக்வினை) α-எத்தில் நாஃப்த்லீன் விளைகிறது.



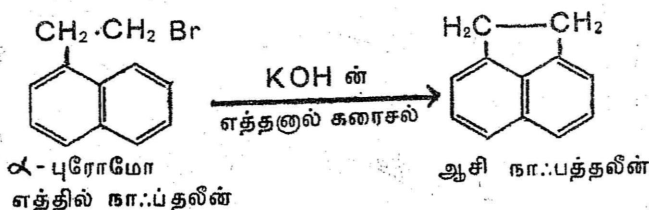
$$C_{10}H_7Br + C_2H_5I + 2\,Na \longrightarrow C_{10}H_7C_2H_5 + NaBr + NaI$$

(x) *ஆசிநாஃப்த்தீன்* (Acenaphthene) $C_{12}H_{10}$

நிலக்கரிதார், பெட்ரோலியம் முதலியவைகளில் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

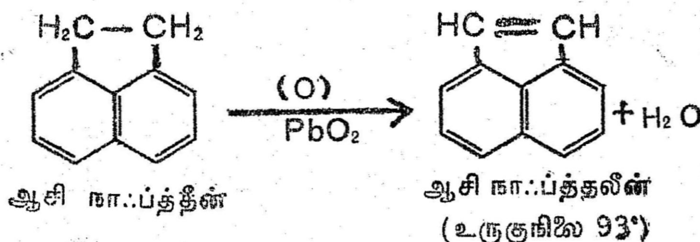
(அ) ∝-புரோமோ எத்தில் நா.ஃப்தலீனை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசலுடலுடன் வினைபுரியச்செய்தால் ஆசி நாஃப்த்தலீன் கிடைக்கிறது.



(ஆ) நா.ஃப்த்தலீன், எத்திலீன் கலவையை (அல்லது ∝-எத்தில் நா.ஃப்த்தலீன்) பழுக்கக்காய்ச்சிய பீங்கான் குழாய் வழியாக செலுத்தினுல் ஆசி நா.ஃப்த்தலீன் கிடைக்கிறது.

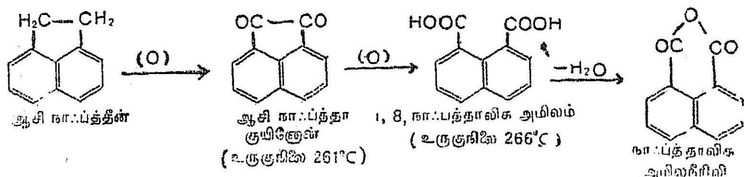
பண்புகள்:

நிறமற்றபடிகம். உருகுநிலை 95°C. ஆல்கஹாலில் கரையும் லெட்பர் ஆக்சைடுவுடன் பழுக்கக்காய்ச்சினுல் ஆசிநா.ஃப்த்தலீன் கிடைக்கிறது.



ஆசிநா.ஃப்த்தீனை அசெட்டிக் அமிலக்கரைசலில் எடுத்துக் கொண்டு குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மஞ்சள் நிற ஆசிநா.ஃப்த்தாகுயினேன் விளைகிறது. பிறகு மேலும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் 1,8-நா.ஃப்த்தலிக் அமில

மும் அதன்பிறகு நா.ஃப்த்தலிக் அமில நீரிலியும் விளைகின்றன ஆசி நாஃப்த்தா குயினோன்சில வாட்சாயங்கள் (Vat dyes) தொகுக்க பயன்படுகிறது.



36-2. (b) ஆந்த்ரசீன் (Anthracene) $C_{14}H_{10}$

அனேக சாயப்பொருள்களுக்கு மூலமாகவிருப்பது ஆந்த்ர சீன்ஆகும். இது நிலக்கரிதாரில் 0.3—1%வரையில் இருக் கிறது. இது ஒரு மூன்றுவளைய ஹைட்ரோகார்பன்.

தயாரிப்பு

நிலக்கரியை காய்ச்சிவடிக்கும்பொழுது 270°—360° வரை யில் வடியும் எண்ணெயை ஆந்த்ரசீன் எண்ணெய் அல்லது பச்சை எண்ணெய் (green oil) என அழைப்பர். சிறிது நேரம் இவ் வெண்ணெயை அசையாமல் வைத்திருந்தால் அடியில் வீழ்படி வொன்று படிகிறது. வடிகட்டிப் பிரித்து வீழ்படிவு பிரிக்கப்படு படிகிறது. இதை கச்சா ஆந்த்ரசீன் படிவு (crude anthracene cake) என்பர். இதை 90°ல் இலேசு எண்ணெயுடன் (light oil) சேர்த்து குலுக்கினால் ஒட்டிக் கொண்டிருக்கும் மாசு எண்ணெய் கள் கரையும். மறுபடியும் வடிகட்டிப் பிரித்தெடுத்து வீழ்படிவை 100°C.க்கு சூடுபடுத்தி மையவிலக்குவிசையால் (Centrifuge) பிரித்தால் வீழ்படிவு '50%ஆந்த்ரசீன்' ஆகும். 50% அந்த்ர சீன் முதலில் நா.ஃப்த்தா கரைப்பானிலும், பிறகு பிரிடீனிலும் கழுவப்படுகிறது. நா.ஃப்த்தாகரைப்பான் ஃபினாந்த்ரீனை (Phenanthrene) நீக்குகிறது. பிரிடீன், கார்பாசோலை நீக்குகிறது. கழுவப்பட்ட ஆந்த்ரசீனை பதங்கமாக்கினால் தூய்மையான ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது.

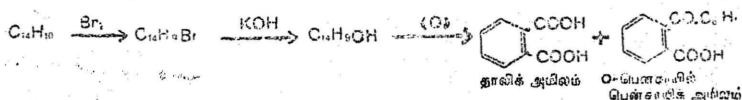
பண்புகள்:

ஆந்த்ரசீன் ஒரு பளபளப்பான தகட்டுச்சேர்மமாகும். உருகுநிலை 216°. கொதி நிலை 340°. நீல உறிஞ்சி ஒளிவீசலைக் கொடுக்கிறது. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலிலும், ஈதரிலும் குறைந்த கரைசலையுடையது. சூடான பென்சீனிலும் டொலு

வீனிலும் சுலபமாக கரையும். ஆந்த்ரசீனின் பென்சீன் அல்லது சைலீன் பூரிதக்கரைசலை சூரியஒளியில் வைத்தால் பாரா ஆந்த்ரசீன் அல்லது டை ஆந்ரசீன் (para or dianthracene) $(C_{14}H_{10})_2$ விளைகிறது. இதுஒரு படிகசேர்மம். உருகுநிலை 244°. டைஆந்த்ரசீனை இருட்டில் பலமணி நேரங்கள் வைத்திருந்தாலோ உருக்கினாலோ சாதாரண ஆந்த்ரசீன் திருப்பிப் பெறப்படுகிறது. ஆந்த்ரசீனின் அசெட்டோன் அல்லது ஆல்கஹாலின் பூரித கரைசலை பிக்ரிக் அமிலத்தின் அசெட்டோன் அல்லது ஆல்கஹாலில் பூரிதக்கரைசலுடன் முறையே சேர்த்து குலுக்கினால் ஆந்ரசீன்பிக்ரேட்டு, $C_{14}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$., விளைகிறது. இதன் உருகுநிலை 138°. ஆந்த்ரசீனானது டிரை நைட்ரோபென்சீனுடன் ஒரு அணைவு சேர்மத்தைக்கொடுக்கிறது. இதன் உருகுநிலை 164°.

ஆந்த்ரசீனின் உள்ளமைப்பு

பண்பறிஅளவறி சோதனைகளிலிருந்து கிடைக்கப்பெற்ற மூலக்கூறு வாய்ப்பாடு $C_{14}H_{10}$. (i) அதன் பண்புகள் பெரும்பாலும் நாஃப்தலீனையும் பென்சீனையும்போன்றது. புரோமினுடன் புரோமோ ஆந்த்ரசீனைக்கொடுக்கிறது. இதை பொட்டாஷ் காரத்துடன் உருக்கினால் ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீன் விளையும். ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலமும், O-பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலமும் கிடைக்கும்.

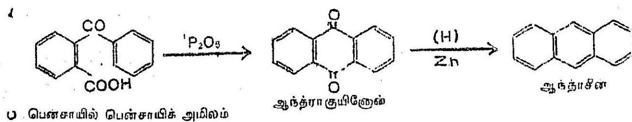


(ii) ஆந்த்ரசீனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆந்த்ராகுயினோனை, விளைவிக்கிறது. ஆந்த்ரா குயினோனை பொட்டாஷ் காரத்துடன் 250°Cல் உருக்கினால் இரு பென்சாயிக் அமில மூலக்கூறுகள் கிடைக்கும்.

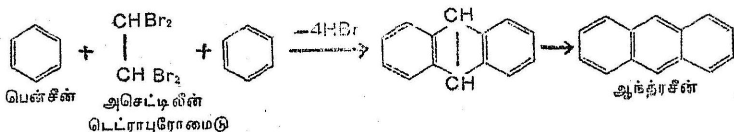
(i),(ii) வினைகளிலிருந்தும், 14 கார்பன் அணுக்களின் இணைதிறனையும் பத்து ஹைட்ரஜன் அணுவின் இணைதிறனை பூர்த்தி செய்யவும் மூன்று வளையங்கள் ஆந்த்ரசீன் மூலக் கூறுவில் இருக்கவேண்டுமென்பதாகிறது. இது கீழ்க்கண்ட தொகுப்பு முறைகளால் உறுதிப்படுத்தப்பட்டிருக்கிறது.

(iii) *தொகுப்பு முறைகள்:*

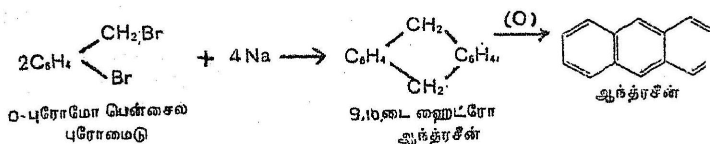
(அ) தாலிக் அமிலநீரிலி, பென்சீன், அலுமினியம் குளோரைடு இம்மூன்றையும் வினைபடச்செய்தால் O-பென்சாயில் பென்சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. O-பெசாயில் பென்சாயிக் அமிலத்தை பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு அல்லது அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் ஆந்த்ராகுயினோன் விளைகிறது. ஆந்த்ராகுயினோனை சின்க்தூளுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் ஆக்சிஜன் ஒடுக்கம் ஏற்பட்டு ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது.



(ஆ) ஃபிரைடல் கிராப்ட்ஸ் வினையை பயன்படுத்தியும் ஆந்த்ர சீனைப்பெறலாம். எடுத்துக்காட்டாக பென்சீன், அசெட்டலீன் டெட்ராபுரோமைடு அலுமினியம் குளோரைடு இம்மூன்றும் வினைபுரிந்தால் ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது.

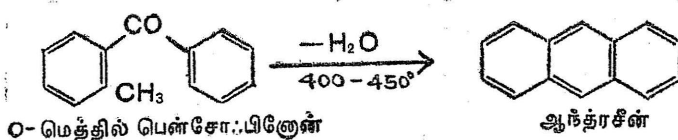


(இ) o-புரோமோ பென்சைல் புரோமைடுவை ஈதரில் எடுத்துக்கொண்டு சோடியத்துடன் கொதிக்க வைத்தால் டைஹைட்ரோ ஆந்த்ரசீன் வீளைகிறது. இதை மெதுவாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆந்த்ரசீனும் மிகச் சிறிய அளவில் ஃபினாந்தரீனும் விளைகின்றன.



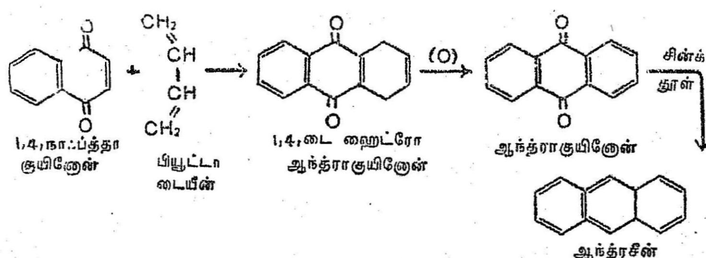
ஈ) *எல்ப்ஸ் வினை* (Elbs reaction)

o-மெத்தில் பென்சோஃபினோனை 400—450°Cல் ஆ... கொதிப்புக்கு நீர் வெளிவருவது நிற்கும் வரை உட்படுத்... குறைந்த விளைச்சல் ஆந்த்ரசீன் கிடைக்கிறது,

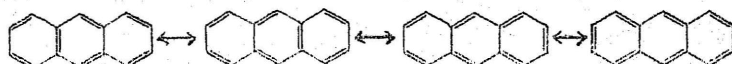


(உ) *நாஃப்த்தலீனிலிருந்து தயாரிப்பு*

1, 4, நாஃப்த்தா குயினோன் பியூட்டா டையீனுடன் டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினைக்கு உட்படுகிறது. அப்பொழுது 1, 4-டை ஹைட்ரோ ஆந்த்ரா குயினோன் விளைகிறது. இதை குரோமியம் டிரை ஆக்சைடுவின் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆந்த்ரா குயினோன் கிடைக்கிறது. ஆந்த்ரா குயினோனை சின்க் தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தால் ஆந்த்ரசீன் கிடைக்கிறது.

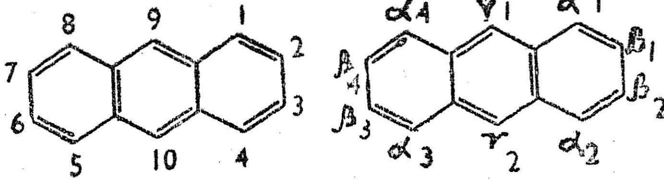


மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வினைகளிலிருந்து ஆந்த்ரசீனை நான்குவித அமைப்பு வாய்பாடுகளில் உணர்த்தலாம். ஆனால் ஒவ்வொன்றும் தனியாக ஆந்த்ரசீனை உணர்த்த முடியாது. கீழேயுள்ள நான்கு வாய்ப்பாடுகளில் உடனிசைவு இனக் கலப்பு வாய்ப்பாடே அதன் உண்மை வாய்பாடு.



X-கதிர் ஆய்விலிருந்து 14 கார்பன் அணுக்களும் ஒரே தளத்திலிருப்பதாக கொள்ளவேண்டும். π எலெக்ட்ரான் அடர்வு எல்லா இடங்களிலும் ஒன்று எனக் கருதப்படுகிறது. தானே முனைவு கொள்திறம் 9-இடத்தில் அதிகமாகவிருப்பதால் அவ்விடம் கிளர்வுள்ளதாக கருதப்படுகிறது. அடுத்தது 1-வது இடமாகும்.

ஆந்த்ரசின் வழிப்பொருள்களுல் ஐசோமெரிசமும், பெயரிடுதலும்

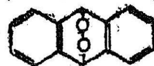


ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களில் மூன்று ஐசோமர்கள் இருக்கின்றன. α, β, γ ஆகும். 9 —, 10 — இடங்கள் வினை வலிவு உடையவை. ஆகையால் ஆந்த்ரசீன் சுலபமாக ஆந்த்ராகுயினோனாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகிறது. 9. 10— டைஹைட்ரோ ஆந்த்ரசீனாக ஒடுக்கமடைகிறது. இவ்விடங்களிலுள்ள ஹைட்ரஜனை சோடியம் சுலபமாக பதிலீடு செய்கிறது.

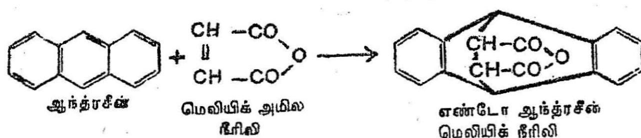
பெயரிடுவதில் கிரேக்க எழுத்துக்களை பயன்படுத்தலாம், அல்லது எண்களைப் பயன்படுத்தலாம். பெரும்பாலும் எண்களே பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

ஆந்த்ரசீனின் வினைகள்:

(i) ஆந்த்ரசீன் வெளிச்சத்தில் ஆக்சிஜன் மூலக் கூறுவுடன் சேர்ந்து ஒளி ஆக்சைடுவைத் (photo oxide) தருகிறது. இது மடிப்பு வடிவமுடையதாக விருக்கவேண்டுமென கருதப்படுகிறது. இதன் வேதிப்பெயர் ஆந்த்ரசீன் பர் ஆக்சைடுவாகும்.

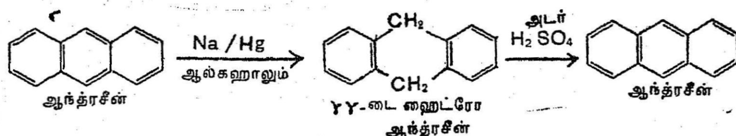


(ii) மெலியிக் நீரிலியுடன் ஆந்த்ரசீன் டியல்ஸ்-ஆல்டர் வினைக்குட்பட்டு எண்டோ ஆந்த்ரசீன் மெலியிக் நீரிலி (endoanthracene maleic anhydride) என்ற சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது.



(iii) *ஹைட்ரஜன் ஏற்றம்:*

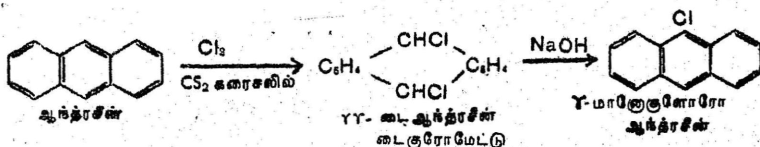
ஆந்த்ரசினை சோடியம் ரசக்கலவையும் ஆல்கஹாலும் சேர்ந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் $\gamma\gamma$— டைஹைட்ரோ ஆந்த்ரசீன் கிடைக்கிறது. (C_{14} H_{12}) இதன் உருகுநிலை 107°C அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் இதை சூடுபடுத்தினால் ஆந்த்ரசீன் திருப்பிக்கிடைக்கிறது.



ஆந்த்ரசீனை நிக்கல்வினை வேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் டெட்ரா ஹைட்ரோ, ஆக்ட்டா ஹைட்ரோ, டெக்காஹைட்ரோ கடைசியாக பர்ஹைட்ரோ நாஃப்தலீன் கிடைக்கிறது. பர்ஹைட்ரோ நாஃப்தலீனில் ஒவ்வொரு கார்பனுக்கு ஒரு ஹைட்ரஜன் அதிகமாக சேர்க்கப் பட்டிருக்கிறது. அதன்வாய்பாடு C_{14} H_{24}.

(vi) *குளோரின் ஏற்றம்*

குளோரினை, ஆந்த்ரசீனின் கார்பன்டை சல்ஃபைடு கரைசலின் வழியாக செலுத்தினால் $\gamma\gamma$ — ஆந்த்ரசீன் டைகுளோரைடு விளைகிறது. இது நிலையற்ற சேர்மமாதலால் தனியாக சூடுபடுத்தினாலோ அல்லது சோடாக்காரத்துடன் (caustic soda) வெப்பப்படுத்தினாலோ γ – மானோகுளோரோ C_{14} H_9Cl ஆந்த்ரசீனைக் கொடுக்கிறது.



ஆந்த்ரசீனை குளோரினுடன் 100°C வெப்பநிலையில் வினைபடச்செய்தால் பதிலீடு ஏற்பட்டு ந—குளோரோ ஆந்த்ரசீனும் γ, γ— டைகுளோரோ ஆந்த்ரசீனும் கிடைக்கின்றன. புரோமினேற்றமும் இம்மாதிரியே நிகழ்கிறது.

(v) *நைட்ரோ ஏற்றம்*

நைட்ரிக் அமிலம் ஆந்த்ரசீனுடன் வினைபுரிந்து ஆக்கிஜனேற்றம் செய்து 9, 10— ஆந்த்ராகுயினோனை விளைவிக்கிறது. நைட்ரிக் அமிலமும் அசெட்டிக் நீரிலியும் சேர்ந்த கலவையால்தான் ஆந்த்ரசீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்ய முடியும். இக்கலவை 15°Cல் 9—நைட்ரோ ஆந்த்ரசீனையும் 9, 10—டைநைட்ரோ ஆந்திரசீனையும் விளைவிக்கிறது.

HNO_3 / AC_2O, 15°C

ஆந்த்ரசீன் → 9-நைட்ரோ ஆந்த்ரசீன் (NO_2) + 9,10-டைநைட்ரோ ஆந்த்ரசீன் (NO_2, NO_2)

(vi) *சல்ஃபானேற்றம்*

ஆந்த்ரசீனை அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் அசெட்டிக் அமில கலவையுடன் வினைபுரியச் செய்தால் 95°Cல் α— ஆந்தரசீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தையும் β- ஆந்த்ரசீன் சல்ஃபானிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது. β- அமிலத்தின் பேரியம் உப்பு நீரில் கரையாது. ஆகையால் இப்பண்பை பயன் படுத்தி α-அமிலத்தையும், β-அமிலத்தையும் பிரிக்கலாம். மேலும் சல்ஃபானேற்றம் செய்தால் டைசல்ஃபானிக் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன. சல்ஃபானிக் அமிலங்களை பொட்டாஷ்காரத்துடன் சேர்த்து உருக்கினால் அந்தந்த ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீன்கள் கிடைக்கின்றன. இவைகள் ஆந்த்ரால் (anthrol) என்று அழைக்கப்படுகின்றன.

சல்ஃபானிக் ஏற்றம்

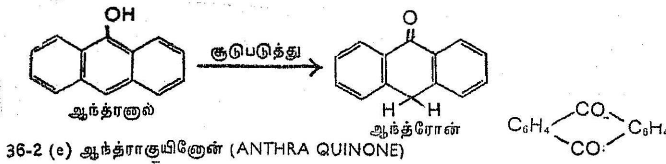
ஆந்த்ரசீன் → α - ஆந்த்ரசீன் சல்ஃபானிக் அமிலம (SO_3H) + β- ஆந்த்ரசீன் சல்ஃபானிக் அமிலம (SO_3H)

(vii) *ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீன்கள்*

α-ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீனும் β-ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீனும் முறையே α-ஆந்த்ரால், β-ஆந்த்ரால் என அழைக்கப்

படுகின்றன. அவைகளை அந்தந்த சல்ஃபானிக் அமிலங்களி லிருந்து பொட்டாஷ்காரத்துடன் உருக்கிப்பெறலாம் γ-ஹைட்ராக்சி ஆந்த்ரசீனை ஆந்த்ரனால் (anthranol) என அழைக்கிறார்கள்.

ஆந்த்ரனால் ஒரு மஞ்சள் நிற நிலையற்ற திண்மம். உருகு நிலை 120°C. வேகமாக சூடுபடுத்தினால் அதன் ஐசோமரான ஆந்த்ரோன் (anthrone) என்ற கீட்டோனாக மாறுகிறது. இது நிலையுள்ளது நிறமற்றது. உருகு நிலை 150°C.



36-2 (e) ஆந்த்ராகுயினோன் (ANTHRA QUINONE)

ஆந்த்ராகுயினோன் ஒரு முக்கிய சாயத்திற்கான இடைச் சேர்மமாகும். *9, 10*- ஆந்த்ராகுயினோனே முக்கிய சேர்ம மாகும். 1, 2- ஐசோமரும், 1, 4- ஐசோமரும் முக்கியமான வையல்ல.

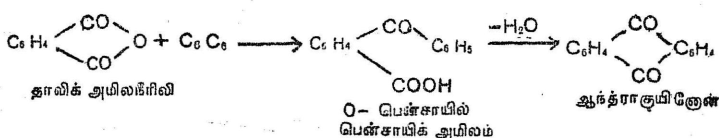
தயாரிப்பு

(i) 10 கி. ஆந்த்ரசீனை 100 க. செ. மீ கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்தில் கரைத்து குடுவையில் எடுத்துக் கொண்டு ஆவிமீள் கொதிப்புக்கான குளிர்கலத்தை அதன் வாயில் பொருத்தவேண்டும். 20 கி. குரோமியம் டிரை ஆக்சைடு, 75 க. செ. மீ. கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலம். 20 க. செ. மீ. நீர் இவைகளைக் கலந்து ஒரு தொட்டி புனலில் எடுத்துக் கொள்ளவேண்டும். ஆந்த்ரசீன் கரைசலை கொதிக்க வைத்து அத்துடன் குரோமியம் டிரை ஆக்சைடு கரைசலை சொட்டு சொட்டாக சேர்க்கவேண்டும். சேர்த்த பிறகு 30 நிமிடங்கள் கொதிக்க வைக்கவேண்டும். குளிரவிட்டு 500 க. செ. மீ. நீரில் ஊற்றினால் கச்சா ஆந்த்ராகுயினோன் பிரியும். இதை வடிகட்டிப் பிரித்து நீர்த்த சூடான சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலால் கழுவ வேண்டும். பிறகு நன்றாக அனேக தடவைகள் சுடுநீரால் கழுவவேண்டும். உலர வைத்துப்பின் பதங்கமாக்கி தூய்மையாக்கவேண்டும். கொதிக்கும் அசெட்டிக் அமிலத்திலிருந்து மறுபடிகமாக்கலாம்.

(ii) தூய ஆந்த்ரசீனை சோடியம் டைகுரோமேட்டு—50% அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலக்கலவையால் 100°C ல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆந்த்ராகுயினோன் கிடைக்கிறது.

(iii) தாலிக் அமில நீரிலி, உலர்ந்த பென்சீன், அலுமினியம் குளோரைடு முதலிய மூன்றையும் 1 : 1 : 2 என்ற விகிதத்தில் 40— 50°C ல் சுருக்கவினைக்குட்படுத்தினால் O-பென் சாயில் பென் சாயிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 150°C ல் வினைபுரிவித்தால் ஆந்த்ராகுயினோன் விளைகிறது.

(vi) தாலிக் அமில நீரிலியின் ஆவியையும், உலர்ந்த பென்சீன் ஆவியையும் கலந்து அக்கலவையை, 350—400°Cல் சூடுபடுத்திய சிலிக்கா — அலுமினாவின் மேல், செலுத்தினால் ஆந்த்ராகுயினோன் கிடைத்து விடுகிறது.



பண்புகள்

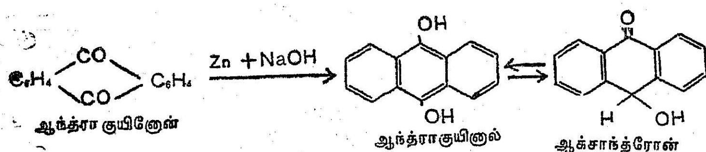
ஆந்த்ராகுயினோன் வெளிர் மஞ்சள் ஊசிகளில் படிகிறது. உருகு நிலை 286°C ; கொதிநிலை 382°C. சுலபமாக பதங்கமாகும் தன்மையது. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலில் குறைந்து கரையும் கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலத்திலும், சூடான பென்சீனிலும் சுலபமாக கரையும். சல்ஃபூரிக் அமிலத்தாலும், நைட்ரிக் அமிலத்தாலும் சுலபமாக பாதிக்கப்படாதது. பென்சோகுயினோனையும், நாஃப்த்தாகுயினோனையும் விட அதிக நிலையுள்ளது. நீரிய சல்ஃபர்டை ஆக்சைடுவால் ஒடுக்க முடியாது. பொட்டாசியம் அயோடைடு விலிருந்து அயோடினை பிரிக்காது. நீராவியில் ஆவியாகாது. ஆக்சைம் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. அதன் பண்பு பெரும்பாலும் டைகீட்டோனைப் போன்றது.

O. 2 கி. ஆந்த்ராகுயினோனை 5 க. செ. மீ. 10% சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடனும், சிறிதளவு சின்க்தூளுடனும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் ஆக்சாந்த்ரோனின் (oxanthrone) சிவப்புநிறம் தோன்றுகிறது. இதை காற்றில் குலுக்கினால்

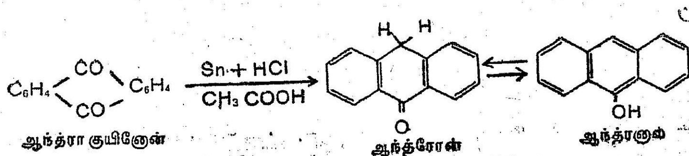
சிவப்பு நிறம் மறைந்து விடுகிறது. இச்சோதனையை ஆந்த்ராகுயினோனில் பண்பறி சோதனையாகக் கொள்ளலாம்.

வினைகள்

(i) ஆந்த்ராகுயினோனை சின்க்தூளுடனும் நீரில் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடனும் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் ஆந்த்ராகுயினால் (anthraquinol) சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது ஆக்சாந்த்ரோனுடன் இயங்கு சமநிலையில் இருக்கிறது.



(ii) ஆத்த்ராகுயினோனை, டின் - ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக்கலவையால், கிளேசியல் அசெட்டிக் அமில ஊடகத்தில், ஒடுக்கினால் நிறமற்ற ஆந்த்ரோன் (authrone) விளைகிறது. காரக்கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் ஆந்த்ரோனானது ஈனால்வடிவமான ஆந்த்ரனாலைக் (anthranol) கொதிக்கிறது. ஆந்த்ரோனும் ஆந்த்ரனாலும் இயங்கு சமநிலையில் இருக்கின்றன.



(iii) ஆந்த்ராகுயினோனை சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தால் ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது. ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்தால் 150°C ல் ஒடுக்கினாலும் ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது.

பயன்

சாயங்கள் செய்வதில் பெரிதும் பயன்படுகிறது. ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடுவை செய்வதில் அதிகமாக சமீபத்தில் பயன்பட்டு வருகிறது. 2 - எத்தில் ஆந்த்ராகுயினோனை வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் 2-எத்தில் ஆந்த்ராகுயினால் கிடைக்கிறது. இதை காற்றின் உதவியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஹைட்ரஜன்

பர் ஆக்சைடுவும் 2–எத்தில் ஆந்த்ராகுயிேேனும் கிடைக்கின்றன.

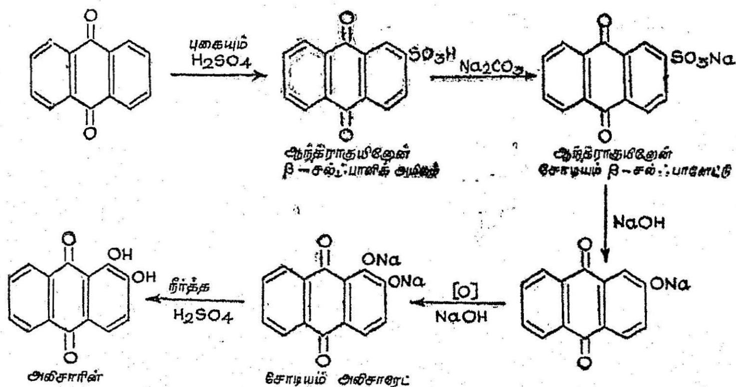
36 — 2 (d) *அலிசாரின்* (Alizarin), $C_{14}H_6O_2(OH)_2$

அலிசாரின் ஒரு முக்கிய சாயப் பொருளாகும். பர்புரின் (purpurin) என்றே சேர்மத்துடன் சேர்ந்து குளுகோசைடுவாக மாடர் (madder) என்ற தாவரத்தின் வேரில் அகப்படுகிறது. இந்தியாவில் முற்காலத்தில் டர்க்கி சிவப்பு (Turkey red) சாயத்தை மாடர் தாவரத்தின் வேரின் உதவியால் தயாரித்து வந்தார்கள். மாடர் வேரிலுள்ள குளுக்கோசைடுவின் பெயர் ருபரித்ரிக் அமிலம் (Ruberythric acid) ஆகும். என்சைம் நீராற்பகுப்பில் ருபரித்ரிக் அமிலமானது அலிசாரினுகவும், பிரைம்வரோஸ் (primeverose) ஆகவும் பிரிகிறது. பிரைம்வரோஸ் என்பது குளுக்கோசும், சைலோசும் (xylose) சேர்ந்த டைசக்கரைடுவாகவும்.

தயாரிப்பு

ஆந்த்ரசீனிலிருந்து ஆந்த்ராகுயினேனை தயாரித்துக் கொள்ளவேண்டும். ஆந்த்ராகுயினேனை புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 160°C ல் சூடுபடுத்தினல் β-மானேசல்ஃபானிக் அமிலம் விளைகிறது. இதைநீரில் கரைத்துக்கொண்டு சோடியம் கார்பனேட்டுவால் நடுநிலையாக்கினல் குறைந்த கரைதிறனையுடைய சோடியம் உப்பு பிரிகிறது.

சோடியம் சல்ஃபானேட்டுவை பிரித்தெடுத்து திடசோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடனும் வேண்டிய அளவு பொட்டாசியம்



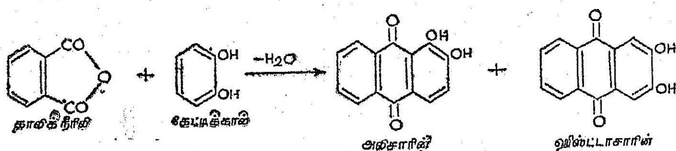
குளோரேட்டுவுடனும் கலந்து 180C° ல் அதி அழுத்தத்தில் காய்ச்சப்படுகிறது. —SO_3H தொகுதி — OH தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. மற்றொரு — OH தொகுதி 1-இடத்தில் தோன்றுகிறது. உருகிய நிலையிலுள்ள சிவப்புப் பொருளை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் அலிசாரின் ஆரஞ்சு மஞ்சள் நிற தகடுகளாக பிரிகிறது. இதை வடிகட்டிப் பிரிக்கவேண்டும்.

அலிசாரின் அமைப்பு

அலிசாரின் மூலக்கூறு வாய்பாடு அதன் பகுப்பாய்விலிருந்து $C_{14}H_8O_4$ எனத்தெரிகிறது.

(i) அலிசாரினை சின்க்பொடியுடன் கொதிக்க வைத்தால் ஆந்த்ரசீன் விளைகிறது. இதிலிருந்து அலிசாரினின் கார்பன் அமைப்பும் ஆந்த்ரசீனின் கார்பன் அமைப்பும் ஒன்றெனத் தெரிகிறது.

(ii) தாலிக் நீரிலியையும் கேட்டிக்காலையும் சேர்த்து சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 180°C ல் சூடுபடுத்தினால் அலிசாரின் உண்டாகிறது. இதிலிருந்து அலிசாரினிலுள்ள இரண்டு —OH தொகுதிகளும் அடுத்தடுத்து இருக்கின்றன என்பது தெளிவாகிறது. அலிசாரினுடன் அதன் ஐசோமரான ஹிஸ்ட்டாசாரின் (hystazaruin) சேர்மமும் சிறிதளவு உண்டாகிறது.



(iii) அலிசாரினை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் இரண்டு மானோ நைட்ரோ வழிப்பொருள் கிடைக்கின்றன. இதில் — OH தொகுதியும் —NO_2 தொகுதியும் ஒரே வளையத்திலிருக்கின்றன. 1, 2— இடங்களில் — OH தொகுதியிருந்தால்தான் இது சாத்தியமாகும்.

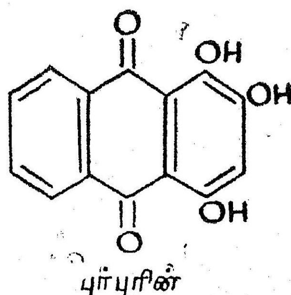
(vi) கிரேப் (Graebe) என்பவரும் லைபர்மன் (Liebermann) என்பவரும் முதலில் அலிசாரினை தொகுத்த பொழுது அந்த்ராகுயினோனை வேண்டியளவு புரோமினுடன் வினைபுரிவித்தார்கள். டைபுரோமோ ஆந்த்ராகுயினோன் விளைந்தது.

இதை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்கினால் அலிசாரின் உண்டாயிற்று. இத்தொகுப்பு அலிசாரின் சேர்மம் டைஹைட்ராக்சி ஆந்த்ராகுயினோன் என்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

(v) அலிசாரினை கிளர்வுகொண்ட ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு உட்படுத்தினால் தாலிக் அமிலம் விளைகிறது. இவ்வினை அலிசாரினிலுள்ள இரு ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளும் ஒரே வளையத்திலிருப்பதைக் காட்டுகிறது.

(vi) அடுத்தடுத்து விருக்கும் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் அலிசாரினில் 1, 2–இடங்களில் இருக்கின்றனவா அல்லது 2, 3-இடங்களில் இருக்கின்றனவா வென்பதை கீழ்க்கண்ட சோதினையால் கண்டு பிடிக்கப்பட்டது.

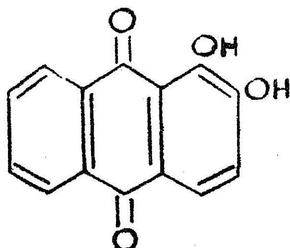
அலிசாரினை மாங்கனீசு டைஆக்சைடு — சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பர்புரின் கிடைக்கிறது. பர்புரின் (purpurin) ஒரு டிரைஹைட்ராக்சி ஆந்த்ராகுயினோன். அதில் மூன்று ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளும் ஒரே வளையத்திலிருப்பதாகத் தெரிகிறது. ஏனெனில் பர்புரினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. பர்புரினிலுள்ள ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் 1, 2, 4–இடங்களி லிருக்கின்றன. ஆகையால் 1, 2— இடங்களில்தான் அலிசாரி னில் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகள் இருக்கின்றனவென்பது புலனாகிறது.



பர்புரின்

(vi) அலிசாரின் இருவித மானோ அசெட்டைல் வழிப் பொருளை கொடுக்கிறது. ஒன்று 1-அசெட்டைல் சேர்மம், மற்றொன்று 2-அசெட்டைல் சேர்மம் மேலே கூறிய காரணங்

களால் அலிசாரினின் அமைப்பு வாய்பாடு கீழ்கண்டதென நிர்ணயிக்கப்பட்டது.



அலிசாரின்

பண்புகள்

அலிசாரின் சிவப்புபடிக நிலையிலிருக்கிறது. உருக நிலை 290°C நீரில் கரையாது. ஆல்கஹாலில் கரைகிறது. காரக் கரைசலில் கரைந்து சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. பதங்கமாகும் இயல்புடையது. இது ஒரு நிறம் ஊன்றி (mordant) சாயம்.

சாயத்தின் நிறம் அத்துடன் பயன்படுத்தப்படும். உலோகத்திற்கு தகுந்தவாறு மாறுகிறது. அலுமினியத்துடன் டர்க்கி சிவப்பு தோய்வையும் (Turkey red lake) குரோமியத்துடன் பழுப்பு கலந்த ஊதா தோய்வையும், பொரிக் இரும்புடன் கருப்பு கலந்த ஊதாதோய்வையும் கொடுக்கிறது. அலுமினியம் தோய்வும் இரும்புத் தோய்வும் பருத்தி சாயங்களாகவும், அலுமினியம் தோய்வும் குரோமியம் தோய்வும் மரச் சாயங்களாகவும் பயன்படுகின்றன.

பருத்தி முதலிய தாவர நாற்பொருள்கள் அலிசாரினுடன் கவர்ச்சிகொள்வதில்லை. ஆகையால் இப்பொருள்கள் முதலில் உலோக உப்புக்களின் (அலுமினியம் அசெட்டேட்டு போன்றவை) கரைசலில் நினைத்து நீராவியால் சூடுபடுத்தப் படுகின்றன. உலோக ஹைட்ராக்சைடுகள் நூலில்படிகின்றன. பிறகு அலிசரின் நீர் தொங்கலில் இவைகளை அமுக்கினுல் சாயம் நூலுடன் படிந்து ஒட்டிக்கொள்ளுகிறது. அலிசாரின் சிறிது அமிலத்தன்மை உடையதாகையால் வீரியமற்ற கார உலோக ஹைட்ராக்சைடுகளை நிறம் ஊன்றியாக பயன் படுத்துகின்றனர். மெஜெண்ட்டா (megenta) போன்ற சாயப் பொருள்கள் சிறிது காரத்தன்மையை உடையதாகையால்

டானிக் அமிலத்தை (Tannic acid) நிறம் ஊன்றியாக பயன் படுத்துகிறார்கள்.

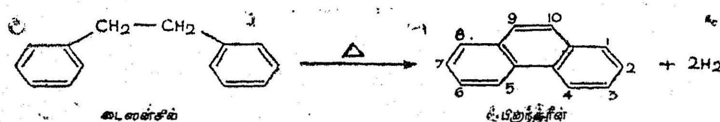
நிறம் ஊன்றி + சார்புசாயம் (adjective dye) ———→ தோய்வு lake

36—2 (e) ஃபினாந்த்ரீன் (Phenanthrene) $C_{14}H_{10}$

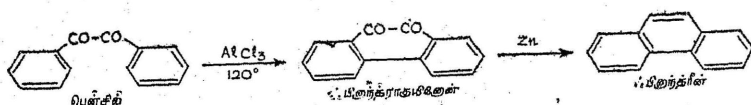
ஃபினாந்த்ரீன் சேர்மம் ஆனந்த்ரசீனின் ஐசோமர் ஆகும். கோணபல் கருஹைட்ரோகார்பனுக்கு (angular polynuclear hydrocarbon) ஒரு எடுத்துக்காட்டு. நிலக்கரிதாரில் ஆந்த்ரசீன் எண்ணெய் பின்னத்தில் கிடைக்கிறது. ஃபினாந்த்ரீன் நாஃப்த்தா கரைப்பானில் கரைவதால், அவ்வாறு கரைத்து ஆந்த்ரசீனிலிருந்து பிரிக்கப்படுகிறது. ஃபினாந்த்ரீன், மார்ஃபைன் போன்ற ஆல்க்கலாய்டுகளுடனும், கொலெஸ்ட்டரால் (cholesterol) போன்ற ஸ்டிராய்டு (steroid)களுடனும் அமைப்புச் சார்புடையது.

தொகுப்பு முறைகள்

(i) டைபென்சில் ஆவி அல்லது டைஃபினைலும் எத்தலீனும் கலந்த கலவையின் ஆவியை பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயின் வழியாக செலுத்தினால் ஃபினாந்த்ரீன் கிடைக்கிறது. ஸ்டில்பின் ஆவியை இம்மாதிரி செலுத்தினாலும் ஃபினாந்த்ரீன் விளைகிறது.



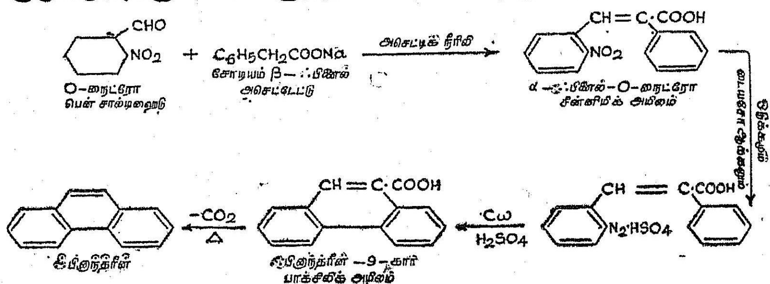
(ii) பென்சிலை அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் 120° ல் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபினாந்த்ராகுயினோன் விளைகிறது. இதை சின்க்பொடியுடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் ஃபினாந்த்ரீன் கிடைக்கிறது.



(iii) O- புரோமோ பென் சைல்புரோமைடுவை சோடியத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஆந்த்ரசீனும் ஃபினாந்த்ரீனும் விளைகின்றன (ஆந்த்ரசீன் தொகுப்பை பார்க்கவும்).

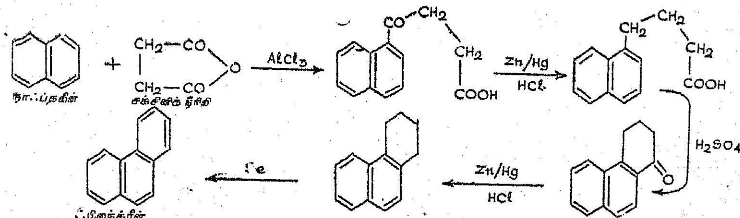
(iv) ஷார் (Pschorr) முறை:—

O-நைட்ரோஸன் சால்டிஹைடுவை சோடியம் β-ஃபினைல் அசெட்டேட்டுவுடன், அசெட்டிக் அமிலநீரிலியின் முன்னிலையில் காய்ச்சினால் α-ஃபினைல் —O-நைட்ரோ சின்னமிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை ஒடுக்கிக்கிடைத்த அமீன் வழிப்பொருளை டையசோ ஆக்கினால் டையசோ வழிப்பொருள் கிடைக்கும் டையசோ உப்பையும் காப்பர்தூளையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபினாந்த்ரீன் —9-கார்பாக் சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை நன்றாக சூடுபடுத்தினால் ஃபினாந்த்ரீன் விளைகிறது.



(ii) ஹாவொர்த் (Haworth) முறை

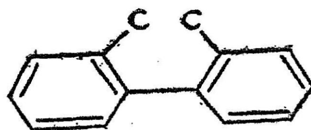
நாஃப்தலீன் சக்சினிக் நீரிலியுடன் அலுமினியம் குளோரைடுவின் முன்னிலையில் சுருக்கவினையில் ஈடுபட்டு கீட்டோனிக் அமிலமொன்றைக் கொடுக்கிறது. இதை கிளெமென்சன் முறையால் ஒடுக்கிப்பின் அடர்கந்தக அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் வளையம் மூடிக்கொண்டு கீட்டோன் சேர்மம் ஒன்று விளைகிறது. இதையும் முன்போலவே ஒடுக்கிப் பிறகு செலினியத்துடன் காய்ச்சினால் ஃபினாந்த்ரீன் விளைகிறது.



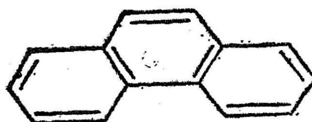
ஃபினாந்த்ரீனின் அமைப்பு :

பகுப்பாய்விலிருந்து பினாந்த்ரனீன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{14}H_{10}$ என்று தெரிகிறது.

(i) பினந்த்ரீனை சோடியம் டைகுரோமேட்டு அசெட்டிக் அமிலக்கலவையால் ஆக்சினேற்றம் செய்தால் ஃபினந்த்ராகுயினோன் விளைகிறது. இதை மேலும் அதே கரணியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டை∴பீனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. டைப்ஃபீனிக் அமிலத்தை சோடாலைமுடன் காய்ச்சி வடித்தால் டை∴பினைல் கிடைக்கிறது. கடைசி இரண்டு சேர்மங்களின் அமைப்பும் தெரிந்ததே. ஆகையால் ∴பினந்த்ரீனில் கீழ்க்கண்ட வடிவம் இருத்தல் வேண்டும்.



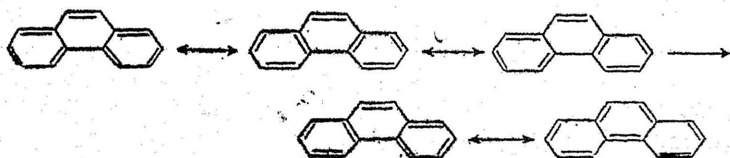
இவ்வடிவத்தின் வாய்பாடு $C_{14}H_8$ ∴பினந்த்ரீனின் $C_{14}H_{10}$. ஆகையால் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களை சேர்த்தால் இவ்வடிவம் கீழ்க்கண்ட பினந்த்ரீன் வடிவமாகி விடுகிறது.



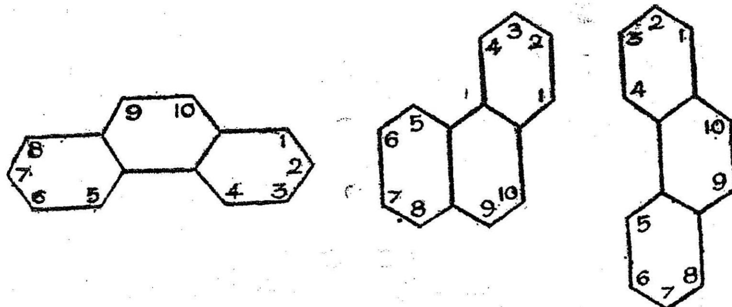
(ii) மேலே தொகுப்பு முறைகளில் கொடுக்கப்பட்ட ஐந்து முறைகளும் இவ்வாய்பாட்டையும் அமைப்பையும் வலியுறுத்துகின்றன.

இரட்டை பிணைப்பின் இடம்:

ஃபினந்த்ரீனின் அமைப்பு கீழ்க்கண்ட 5 உடனிசைவு அமைப்புகளின் கலப்பு என கருதப்படுகிறது. அதன் உடனிசைவு ஆற்றல் 92·5 கி, கலரி மோல் ஆகும். ஒவ்வொரு அமைப்பிலும் இரட்டைப் பிணைப்புகளின் இடம் மாறியிருப்பதைக் காண்க.



ஃபினாந்த்ரீன் வழிப்பொருள்களின் ஐசோமெரிசம்



ஃபினாந்த்ரீனை மூன்று வழிகளிலே எழுதலாம். ஒற்றை பதிலீட்டு சேர்மங்களில் 5 ஐசோமர்கள் (1, 2, 3, 4, 9) உள்ளன இரண்டு பதிலீடுகளும் ஒரே மாதிரியிருப்பின் 25 இரட்டை பதிலீட்டு ஐசோமர்கள் கிடைக்கின்றன.

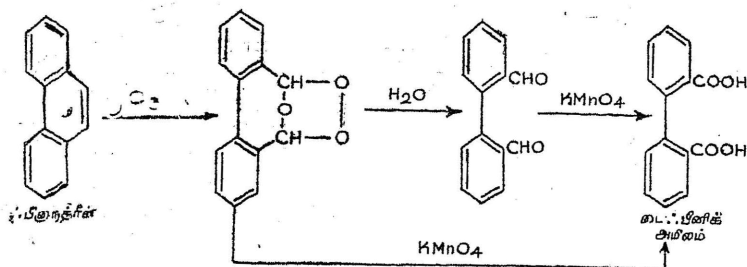
பண்புகள்

ஃபினாத்த்ரீன் ஒரு வெள்ளை திண்மம். உருகு நிலை 99°C அதன் பென்சீன் கரைசல் நீலநிற உறிஞ்சி ஒளி வீசலைத் தருகிறது. 9. 10-இடங்களில் அதிக கிளர்வுள்ளதாக நடந்து கொள்ளுகிறது. வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினால் சுலபமாக 9, 10-டைஹைட்ரோ ஃபினாந்த்ரீனைக் கொடுக்கிறது. புரோமினுடன் ஃபினாந்த்ரீன் கூட்டுவினையில் ஈடுபட்டு 9, 10—∴பினாந்த்ரீன் டைபுரோமைடுவைத் தருகிறது டைகுரோமேட்டு அசெட்டிக் அமிலக்கலவை ∴பினாந்த்ரீன் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து ∴பினாந்த்ராகுயினோனைத் தருகிறது.

∴பினாந்த்ரீனின் கார்பன் டெட்ரா குளோரைடு கரைசலை ஆவிமீன் கொதிப்புக்குட்படுத்தும் பொழுது, புரோமினை சேர்த்தால் 9-புரோமோ ஃபினாந்த்ரீன் விளைகிறது. இதை கூப்ரஸ்சயனைடுவுடன் 26°C ல் சூடுபத்தினால் 9-சயானோ ∴பினாந்த்ரீன் கிடைக்கிறது. இதை நீராற்பகுத்தால் ∴பினாந்த்ரீன்—9-கார் பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

∴பினாந்த்ரீனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் மானோ நைட்ரோ வழிப்பொருளின் ஐசோமர் கலவை கிடைக்கிறது. சல்ஃபானேற்றம் செய்தால் ∴பினாந்த்ரீன் சல்∴பானிக் அமிலத்தின் ஐசோமர் கலவை கிடைக்கிறது. ஒவ்வொரு ஐசோமரின் விகிதமும் வெப்பநிலையைச் சார்ந்தாகும்.

1955ஆம் ஆண்டின் ஷ்மிட் (Schmitt) என்பவர் ஃபீனந்த்ரீனின் மானோ ஓசோனைடுவைத் தயாரித்தார். இது ஒரு 9, 10-இடசேர்மம் + என்பது அதிலிருந்து டைஃபீனிக் அமிலம் கிடைத்ததால் தெரியவந்தது.



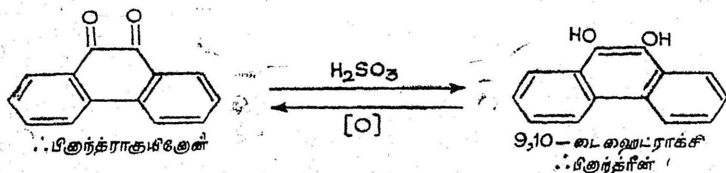
36—2(f) —ஃபீனந்த்ராகுயினோன் (Phenanthraquinone)$C_{14}H_8O_2$

(i) ஃபீனந்த்ரீனை கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலமும் குரோமிக் அமிலமும் கலந்த கலவையால் 100°C ல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஃபீனந்த்ராகுயினோன் கிடைக்கிறது.

(ii) பென்ஸில் சேர்மத்தை ($C_6H_5CO \cdot CO.C_6H_5$) அலுமினியம் குளோரைடுவுடன் 120°C ல் காய்ச்சினால் ஃபீனந்த்ராகுயினோன் விளைகிறது.

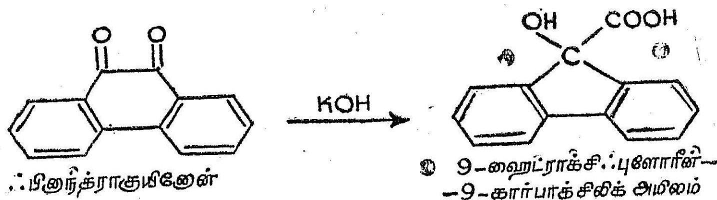
இயல்புகள்

ஃபீனந்த்ராகுயினோன் மணமற்ற ஆரஞ்சு ஊசிகளாக படிகமாகிறது. அதன் உருகுநிலை 207°C நீராவியால் ஆவியாக்க முடியாது. இது β-நாஃப்த்தாகுயினோனை யொத்த இயல்புகளை உடையது. டைகீட்டோனின் வினைகளை உதாரணமாக பைசல்ஃபைட்டு சேர்மத்தையும், ஆக்சைடு மூவையும் விளைவிக்கிறது. சல்ஃபூரஸ் அமிலத்தால் ஒடுக்கினால் 9, 10-டைஹைட்ராக்சி ஃபீனந்த்ரீன் கிடைக்கிறது.

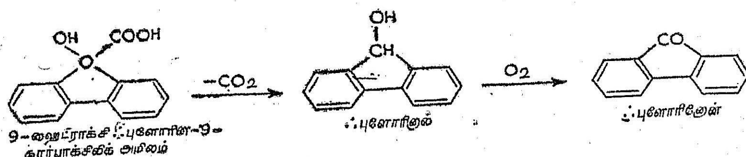


ஃபீனந்த்ரா குயினோனை சிங்க் பொடியுடன் சேர்த்து காய்ச்சினால் ஃபீனந்த்ரீன் கிடைக்கிறது. ஃபீனந்த்ராகு

யினோனை காரக்கரைசலுடன் சூடவைத்தால் பென்சிலிக் அமில அமைப்புமாற்றம் (Benzilic acid rearrangement) ஏற்பட்டு 9-ஹைட்ராக்சி ஃபுளோரின் - 9-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தைக்

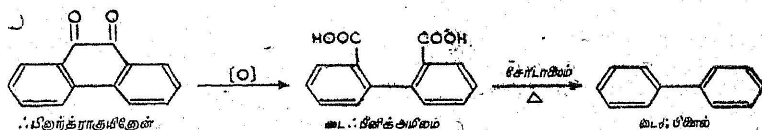


கொடுக்கிறது. இவ்வமிலத்தை காற்றுடன் சூடுபடுத்தினால் CO_2 நீக்கப்பட்டு ஃபுளோரினால் (Fluorenol) விளைகிறது.

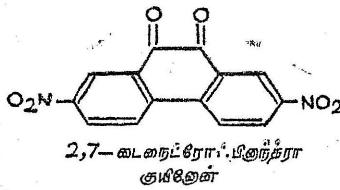


ஃபுளோரினாலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஃபுளோரினோன் விளைகிறது.

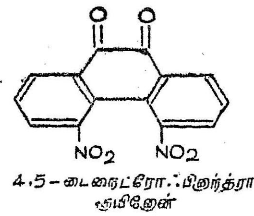
ஃபினாந்த்ராகுயினோனை ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடுவின் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டைஃபீனிக் அமிலம் (Diphenic acid) கிடைக்கிறது. டைஃபீனிக் அமிலத்தை சோடாலைமுடன் காய்ச்சிவடித்தால் டைஃபினைல் கிடைக்கிறது.



ஃபினாந்த்ராகுயினோனை நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 2-நைட்ரோ ஃபினாந்த்ராகுயினோனும் 4-நைட்ரோ ஃபினாந்த்ராகுயினோனும் விளைகின்றன. மேலும் வினைவலிவுடன் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் 2, 7-டைநைட்ரோ ஃபினாந்த்ராகுயினோனும் 4, 5-டை நைட்ரோ ஃபினாந்த்ராகுயினோனும் விளைகின்றன.



2,7–டைநைட்ரோஃபினாந்த்ரா குயினோன்



4,5–டைநைட்ரோஃபினாந்த்ரா குயினோன்

வினாக்கள்

(1) நாஃப்தால் யாவை? அவைகளை தயாரிப்பது எப்படி? பயன் என்ன?

(2) நாஃப்தலீனை வியாபார முறையில் தயாரிப்பது எப்படி? அதன்தொகுப்பு என்ன? அமைப்பு என்ன?

(3) ஆந்த்ரசீனை தயாரிப்பது எப்படி? ஆந்த்ரசீனின் அமைப்பு எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப்பட்டுள்ளது.

(4) கீழ்க்கண்டவைகளை தயாரிப்பது எப்படி?

(a) தாலிக் அமிலம் (b) ஃபினால்ஃப்தாலின் (c) அலிசாரின் (d) ஃபினாந்த்ராகுயினோன்.

(5) கீழ்க்கண்டவைகளின் அமைப்பு எவ்வாறு நிரூபிக்கப்பட்டுள்ளது?

(a) நாஃப்தலீன் (b) ஃபினாந்த்ரீன் (c) அலிசாரின்

(6) பென்சீன், நாஃப்தலீன், ஆந்த்ரசீன், ஃபினாந்த்ரீன் முதலியவைகளை ஒப்பிடுக.

37. பலவிதக் கண்ணிவளையச் சேர்மங்கள்

(Heterocyclic Compounds)

இதுவரையில் நமது விவாதத்திற்கு உரியதாகவிருந்தது ஒரே மாதிரியான கண்ணிகளையுடைய வளைய சேர்மங்களாகும். கார்பன் அணுமாத்திரமே வளையத்தின் முக்கிய உருப்பாகவிருந்தது. கார்பனுடன் ஆக்சிஜன், சல்ஃபர், நைட்ரஜன் முதலிய அணுக்கள் வளையத்திலிருந்தால் அச்சேர்மங்களை பல்விதக் கண்ணி வளையச்சேர்மங்களென கூறுவது வழக்கம். இவைகளில் சில ஐந்து உறுப்பு வளையங்களாகவும், ஆறு உறுப்பு வளையங்களாகவும் உள. உடனிசைவினுல் நிலைத்தன்மைபெற்று அரோமேட்டிக் சேர்மங்களையொத்த பண்பினை பெற்றவைகளாக பலவிதக் கண்ணி வளையச் சேர்மங்கள்உள. குளோரோஃபில் (chlorophyll), ஆல்க்கலாய்டு, ஆந்த்தோசயானின் போன்ற தாவரசேர்மங்களும், அனேய சாயவகைகளும் இச்சேர்மங்களை சேர்ந்தவைகளே. எத்திலீன் ஆக்சைடு, தாலிக் நீரிலி, குளுக்கோசு, யூரிக்அமிலம் போன்றவை வளையத்தின் உறுப்பாக ஆக்சிஜனையோ நைட்ரஜனையோ பெற்றிருப்பினும் அவைகளை பல்வித கண்ணி வளையசேர்மங்களாக கருதுவதில்லை.

ஆக்சிஜன், சல்ஃபர், நைட்ரஜன் முதலியவைகளையுடைய கண்ணி வளைய சேர்மங்களில் முக்கியமானவை நைட்ரஜனையுடைய கண்ணிவளைய சேர்மங்களேயாகும். ஐந்து உறுப்பு கண்ணிவளைய சேர்மங்களில் முக்கியமானவை ஃபியூரான் (furan), தயோஃபீன் (thiophene), பிர்ரோல் (pyrrole) முதலியவை.



ஃபியூரான்

C_4H_4O



தயோஃபீன்

C_4H_4S



பிர்ரோல்

C_4H_5N

37—1— *பிர்ரோல்* (Pyrrole) C_4H_4NH.

குளோரோஃபில், இண்டிகோ, ஹெமின், பித்தநீரின் நிறப்பொருள், வைட்டமின் B_{12} முதலிய பிர்ரோலின் வழிப் பொருள்கள்.

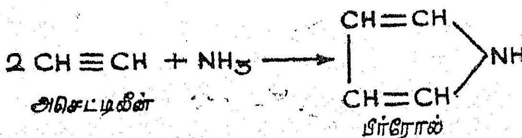
நிலக்கரிதாரில் மிக மிகச் சிறிய அளவில் பிர்ரோல் கிடைக்கிறது. எலும்பு எண்ணெயிலும், எலும்புத்தூளை உலர் காய்ச்சி வடித்து கிடைக்கப்பெற்ற டிப்பல் எண்ணெய் (Dippel's oil)யிலும், பிர்ரோல் கிடைக்கிறது.

தயாரிப்பு

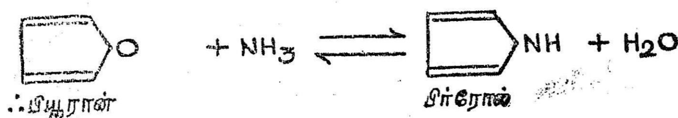
எலும்பு எண்ணெயை பின்னக்காய்ச்சி வடித்தால் 100—150°Cல் கிடைப்பது பிர்ரோலாகும் இத்துடன் சிறிது பிரிடீனும், அமில நைட்ரைல்களும் வடிகின்றன. நீர்த்தசல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் குலுக்கினுல் பிரிடீன் நீங்கிவிடும். பிறகு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் நைட்ரைல்கள் அமிலமாகி நீங்கிவிடும் நீர்மத்திலுள்ள நீரைப் போக்கிய பிறகு திண்ம பொட்டாஷ்காரத்துடன் கொதிக்க வைக்கப்படுகிறது. C_4H_4NK என்ற திண்ம சேர்மம் பிரிகிறது. இதை நீராவியால் காய்ச்சி வடித்து பிர்ரோல் கிடைக்கப் பெறுகிறது.

தொகுப்பு முறைகள்

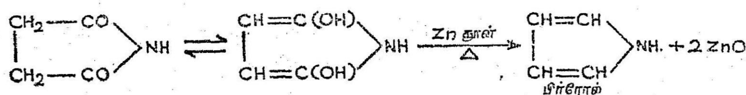
(i) அசெட்டிலினையும் அமோனியாவையும் கலந்து பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயின் வழியாக செலுத்தினுல் பிர்ரோல் கிடைக்கிறது.



(ii) ∴பியூரானை அதிக அளவு அமோனியாவுடன் கலந்து 450°Cல் வைக்கப்பட்டுள்ள அலுமினை மீது செலுத்தினால் பிர்ரோல் கிடைக்கிறது.



(iii) சக்சினிமைடுவை மின்பகுப்பு முறையால் ஒடுக்கினாலோ சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தாலோ பிர்ரோல் கிடைக்கிறது.

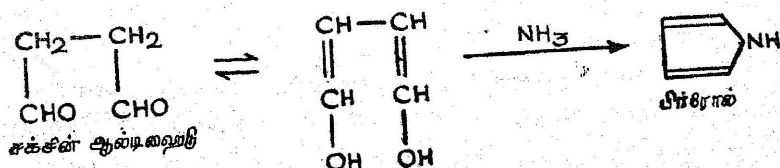


(iv) அமோனியம் மியூக்கேட்டை (ammonium mucate) யாவது அமோனியம் சாக்கரேட்டையாவது கிளிசராலுடன் 200°C சூடுபடுத்தினால் 40 சதவிகித விளைச்சலில் பிர்ரோல் உண்டாகிறது.



(v) *பால்—நார் தொகுப்பு* (Paal - Knorr Syntheis)

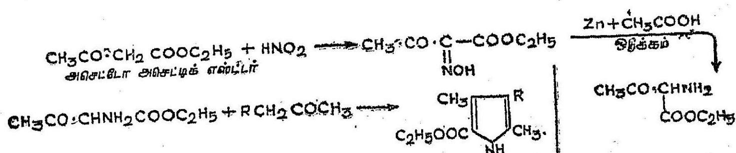
சக்கின் ஆல்டிஹைடுவை அமோனியாவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் பிர்ரோல் கிடைக்கிறது.



சக்சின் ஆல்டிஹைடுவுக்கு பதில் 1, 4-டைகார்போனைல் சேர்மம் எதுவாகிலும் பயன்படுத்தலாம். அமோனியாவுக்கு பதில் ஒரிணை அமீன் அல்லது ஹைட்ரசீனைப் பயன்படுத்தலாம். இவைகளைப் பயன்படுத்தும்பொழுது பதிலீட்டு பிர்ரோல்கள் கிடைக்கின்றன.

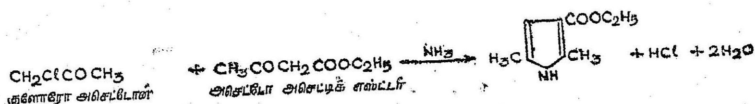
(vi) நார்தொகுப்பு (Knorr synthesis)

இத்தொகுப்பில் α-அமீனோ கீட்டோனும் β-டைக்கீட்டோன் அல்லது β-கீட்டோ எஸ்ட்டரும் சுருக்கவினையில் ஈடுபடுகின்றன.



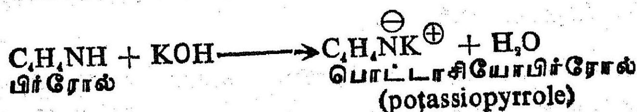
(vii) ஹான்ட்ச் தொகுப்பு (Hantzsch synthesis)

குளோரோ அசெட்டோன் β-கீட்டோ எஸ்ட்டருடன் அமோனியாவின் முன்னிலையில் வினைபுரிந்து பிர்ரோல் வழிப் பொருளைக் கொடுக்கிறது.

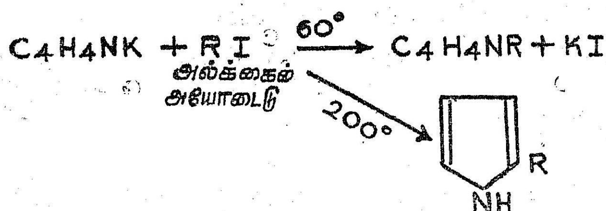


பிர்ரோலுடைய பண்புகளும் வினைகளும்

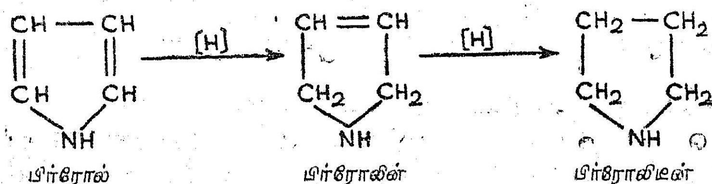
பிர்ரோல் ஒரு நிறமற்ற நீர்மம். கொதிநிலை 130°Cல் காற்றுடன் சேர்ந்து கருப்பாகிறது. சுலபமாக பிசினாக மாறிவிடுகிறது. குளோரோஃபார்மைப் போன்ற மணமுடையது. நீரில் சொற்பமாக கரையும். ஆல்கஹாலிலும், ஈதரிலும் சுலபமாக கரையும். வீரியமற்ற அமிலமாகவும் காரமாகவும் நடந்து கொள்ளுகிறது. நீர்த்தகனிம அமிலங்களில் மெதுவாக கரைகிறது. பொட்டாசியம் உலோகத்துடன் பெட்ரோலியம் ஈதர் ஊடகத்தில் வினைபுரிகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் அடர்கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் பொட்டாசியோ பிர்ரோல் சேர்மத்தை தருகிறது.



பொட்டாசியோ பிர்ரோல் அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் வினைபுரிந்து N-அல்க்கைல் பிர்ரோலை 60°Cல் தருகிறது. மேலும் 200°க்கு சூடுபடுத்தினால் அல்க்கைல் தொகுதி இடம் மாறி 2-இடத்தை அடைகிறது.



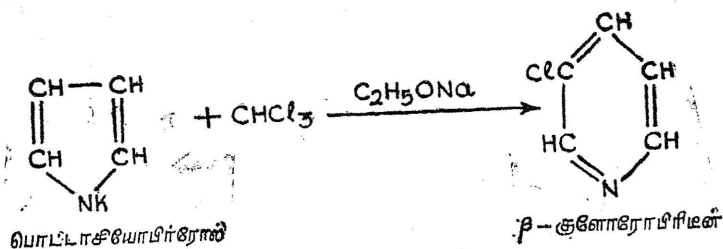
பிர்ரோல் ஈரிணை அமீன் ஆனதால் நைட்ரோசோ அமின் வினையைத் தருகிறது. சின்க்தூள்-அசெட்டிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் பிர்ரோலின் (pyrroline) கிடைக்கிறது. இதை மேலும் சிவப்பு பாஸ்பரஸ் ஹைட்ரயாடிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் பிர்ரோலிடீன் (pyrrolidine) விளைகிறது. சிவப்பு பாஸ்பரஸ்—ஹைட்ரயாடிக் அமிலக் கலவைக்கு பதில் ஹைட்ரஜனால் நிக்கலின் முன்னிலையில் 200°Cல் ஒடுக்கலாம்.



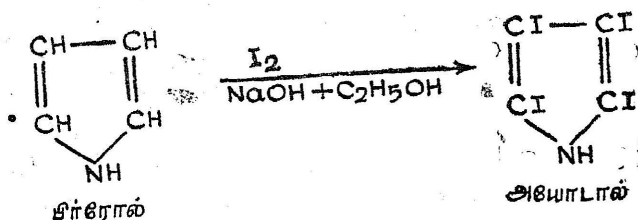
பிர்ரோலை சுலபமாக நைட்ரோ ஏற்றமோ சல்ஃபான் ஏற்றமோ செய்யமுடியாது. அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது நைட்ரிக் அமிலமானது வளையத்தை பிரித்து விடுகிறது. வீரியமுள்ள அமிலங்கள் முன்னிலையில் பிர்ரோல் சுலபமாக பல படியாகி திண்ம நிலையிலுள்ள பிர்ரோல் சிவப்பைத் (Pyrrole Red) தருகிறது. நைட்ரிக் அமிலமும் அசெட்டிக் நீரிலியும் பிர்ரோலுடன் –10°C ல் வினைபுரிந்து 2-நைட்ரோ பிர்ரோலைத் தருகின்றன.

பொட்டாசியோ பிர்ரோலை, குளோரோஃபார்முடனும், சோடியம் எத்தாக்சைடுடனும், நீரற்ற நிலையில் சூடுபடுத்தினால் β-குளோரோ பிரிடீன் விளைகிறது.

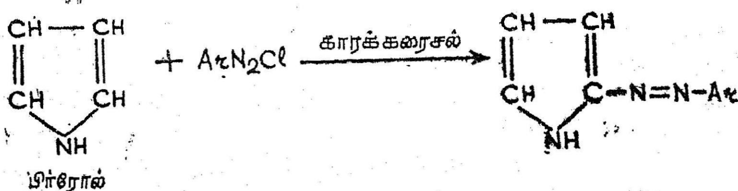
அயோடினும், பிர்ரோலும், சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் நீர்த்த ஆல்கஹால் கரைசலில் வினைபுரிந்து அயோடோ பிர்ரோல் அல்லது அயோடாலைத் (Iodol) தருகின்றன. இது



மணமற்றது. அயோடோ பார்முக்கு பதில் ரணசிகிச்சையில் பயன்படுகிறது.

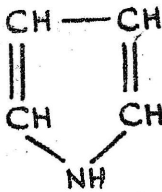


புரோமினுடன் இதே வினையைத் தருகிறது. குளோரினுடன் பென்ட்டாகுளோரோ பிர்ரோலைத்தருகிறது. குளோரினும் புரோமினும் பிர்ரோலுடன் வினைவலிவுடன் வினைபுரிகின்றன. அயோடின் அவ்வாறில்லை. டையசோ உப்புகளுடன் இணைகிறது.

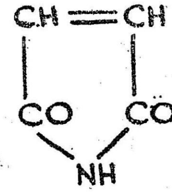


பிர்ரோலை குரோமியம் டிரை ஆக்சைடுவின் அசெட்டிக் அமிலக் கலவையால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெலியினிமைடு (maleinimide) விளைகிறது.

காரஹைபோ குளோரைட்டு பிர்ரோலை டைகுளோரோ மெலியினிமைடுவாக மாற்றுகிறது.

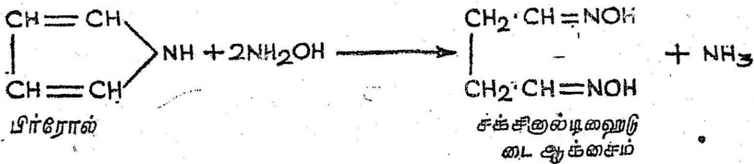




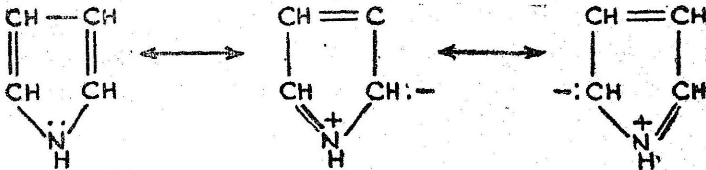


பிர்ரோல் மெலியினிமைடு

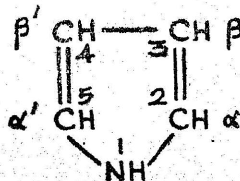
பிர்ரோலை ஹைட்ராக்சில் அமீனின் எத்தனுல் கரைசலுடன் ஆவிமீள் கொதிப்புக்குட் படுத்தினுல் வளையம் திறக்கப்பட்டு சக்சினுல் டிஹைடுடைஆக்சைம் விளைகிறது.



பிர்ரோல் சேர்மம் பிக்ரிக் அமிலத்துடன் பிக்ரேட்டைத் தருகிறது. இதன் உருகுநிலை 69°C ல் பிர்ரோல் ஒரு உடன் இசைவு கலப்பு சேர்மமாக நடந்து கொள்ளுகிறது. கீழ்க் கண்ட மூன்று அமைப்புகளும் பிரதான அமைப்புகளாகும்.



நைட்ரஜன் தனது இரண்டு எலெக்ட்ரான்களை வளையத்தை தோற்றுவிக்க கொடுத்திருப்பதால் ஒவ்வொரு கார்பன் அணுவின்மேலுள்ள மின்சுமை அடர்த்தி ஒன்றுக்குமேல் உள்ளது. α-இடத்தில் β-இடத்தைவிட அதிகமாகவிருப்பதால் எலெக்ட்ரான்கவர் தாக்குதல் α-இடத்தில் அதிகமாகவுள்ளது. இடங்களின் பெயர்களை கீழே பார்க்கவும்.



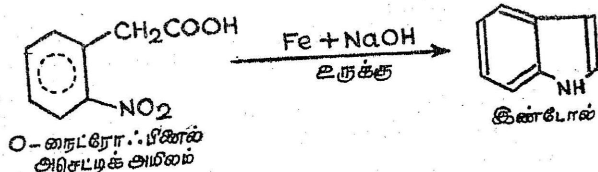
பிர்ரோல் வழிப்பொருள்களில் முக்கியமானவை (a) இண்டோல் (Indole) (b) இண்டாக்சில் (c) ஆக்சிண்டோல் (d) ஐசாடின் (Isatin) (e) இண்டிகோ (Indigo) முதலியனவாகும்.

37—1 (a) இண்டோல் (Indole) C_8H_7N

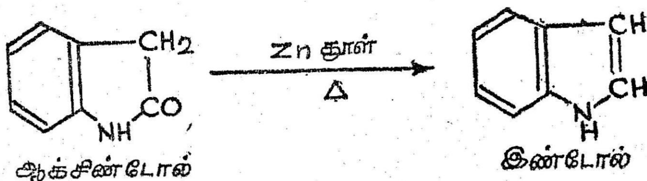
இண்டோலில் பென்சீன் கருவும் பிர்ரோல் கருவும் இணைந்திருக்கின்றன. இது இண்டிகோவின் மூலப்பொருளாகும். மல்லிகைப்பூ எண்ணெயிலும், நீரோலி எண்ணை (Neroli oil) யிலும், நிலக்கரிதாரின் காய்ச்சி வடித்தலாலும் கிடைக்கும். மிகச்செறிவு எண்ணெயிலும் (heavy oil) கிடைக்கிறது. டிரிப்டோ ஃபேன் (Teryptophan) என்ற புரதப்பொருள் சிதைவினால் இண்டோல் ஏற்படுவதால், மலத்திலும், இண்டோல்-3—அசெட்டிக் அமிலமாக சிறுநீரிலும் வெளிவருகிறது.

தயாரிப்பு

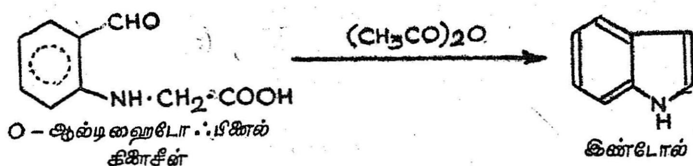
(i) O-நைட்ரோ ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடனும் இரும்புத்தூள்களுடனும் உருக்கினால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.



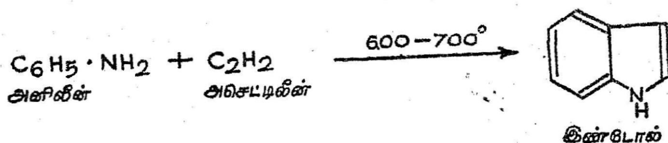
(ii) ஆக்சின்டோலை (oxindole) சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தால் இண்டோல் விளைகிறது. (ஐசாடினை ஒடுக்கி ஆக்சிண்டோல் பெறப்படுகிறது.)



(iii) O-ஆல் டிஹைடோ— ஃபினைல் கிளைசீனை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடுபடுத்தினால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.

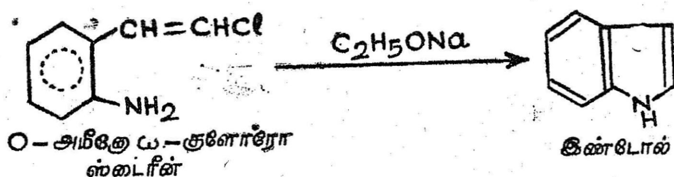


(iv) அனிலீன் ஆவியையும் அசெட்டிலீனையும் 600—700°க்கு காய்ச்சிய குழாயின் வழியே செலுத்தினால் இண்டோல் விளைகிறது.



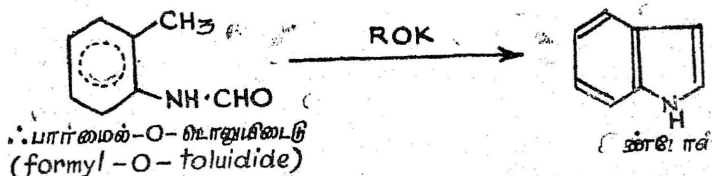
(v) லிப்தொகுப்பு (Lipp Synthessis)

O-அமீனோ W—குளோரோ ஸ்டைரீனை சோடியம் ஈத்தாக்சைடுடன் சூடுபடுத்தினால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.

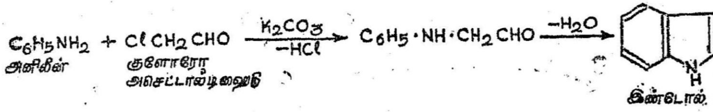


(vi) ∴பிரீட்மன் தொகுப்பு (Friedmann Synthesis)

ஃபார்மைல்—O-டொலுயிடைடுவையும் பொட்டாசியம் ஆல்காக்சைடுவையும் சூடுபடுத்தினால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.

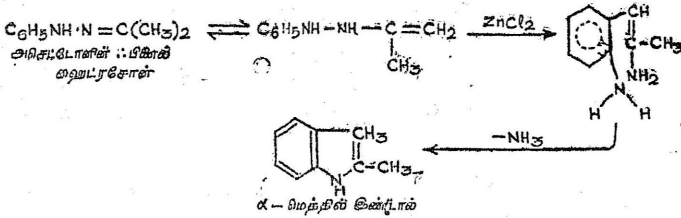


(vii) குளோரோ அசெட்டால்டிஹைடுவையும் அனிலீனையும் பொட்டாசியம் கார்பனேட்டுவின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.



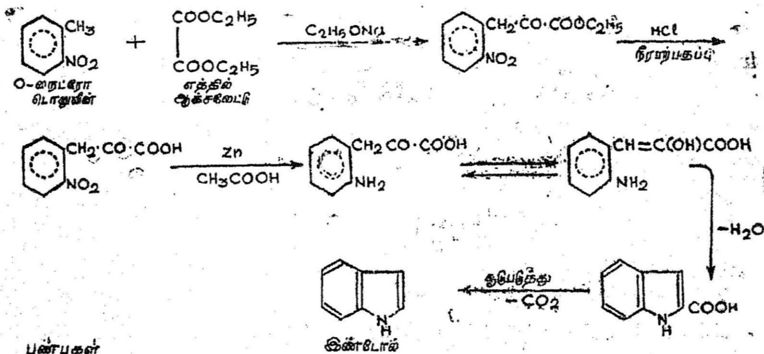
(viii) ∴பிஷர் தொகுப்பு (Fischer Synthesis)

இண்டோல் வழிப்பொருள்களை இம்முறையால் தொகுக்கலாம். வேண்டிய ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோன் அல்லது கீட்டோனிக் அமிலத்தின் ஃபினைல் ஹைட்ரசோனையாது, பதிலீட்டு ∴பினைல் ஹைட்ரசோனையாவது, சின்க்குளோரைடுவுடன் சூடுபடுத்தினல் இண்டோல் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது. சின்க்குளோரைடுக்கு பதிலாக பல் பாஸ்பாரிக் அமிலத்தை (polyphosphoric acid) பயன்படுத்தலாம்.

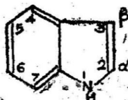


(ix) ரீசர்ட் தொகுப்பு (Reissert Synthesis)

O-நைட்ரோடொலுவீன் அல்லது அதன் பதிலீட்டுப் பொருளை எத்தில் ஆக்சலேட்டுவுடன் கீழ்க்கண்ட முறையில் வினைபுரிவித்தால் இண்டோல் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

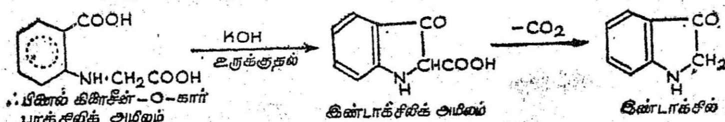


இண்டோல் தகட்டு படிகத்திலுள்ள திண்மம். உருகுநிலை 52°C. நீராவியில் ஆவியாகும் கொதிக்கும் நீரில் கரையும். தூய்மையாக இல்லாவிடில் மலத்தின் மணமுடியது. தூய்மை யாக்கி மிக அதிக நீர்த்தலுக்கு பிறகு பூ மணத்தை பெறு கிறது. ஓசோன் அல்லது காரோ அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற் றம் செய்தால் இண்டிகோ கிடைக்கிறது. பதிலீடுகள் β-இடத் தையே அடைகின்றன. β-இடம் பென்சீன் வளையத்தால் கிளர்வு பெற்றிருக்கிறது. பைன் மரத்துாளை ஆல்கஹால் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தால் நனைத்து இண்டோலுடன் சேர்த்தால் செர்ரி—சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. பிர்ரோலைப் போன்று சோடியம் உப்பையும் பொட்டாசியம் உப்பையும் தருகிறது. இண்டோல் மிக வீரியமற்ற காரம். அசெட்டைல் வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. சிவப்பு படிக பிக்ரேட்டை பிக்ரிக் அமிலத்துடன் சேர்ந்து கொடுக்கிறது. β-மெத்தில் இண்டோலின் பெயர் ஸ்காட்டோல் (Skatole) இதுவே மலத்தின் நாற்றத்திற்குக் காரணம். இது ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 95°C. α-மெத்தில் இண்டோல் மண மற்றது.

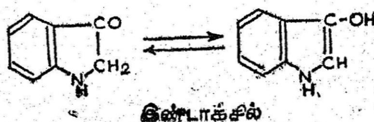
37—1 (b) இண்டாக்சில் (Indoxyl), C_8H_6 (OH) N.

இது β-ஹைட்ராக்சி இண்டோலாகும். அவுரிச்செடியில் இண்டிகன் (Indican) என்ற குளுக்கோ சைடுவாகவும், கால் நடைகளின் சிறு நீரில் பொட்டாசியம் இண்டாக்சைல் சல்ஃபேட்டுவாகவும் கிடைக்கிறது. இண்டிகனை என்சைம் நீராற் பகுப்புக்குட்படுத்தினால் இண்டாக்சில் கிடைக்கிறது, நிலையற்ற சேர்மம்.

இண்டிகோவை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்கினால் இண்டாக்சில் விளைகிறது. ஃபினைல்கிளைசீன் —O-கார்பாக்சிலிக் அமிலத்தை காற்றுப்படாமல் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்கினாலும் இண்டாக்சில் கிடைக்கிறது. கீழே பார்க்க:



இண்டாக்சில் ஈனால் வடிவத்திலும் கீட்டோ வடிவத்திலுமிருக்கிறது.

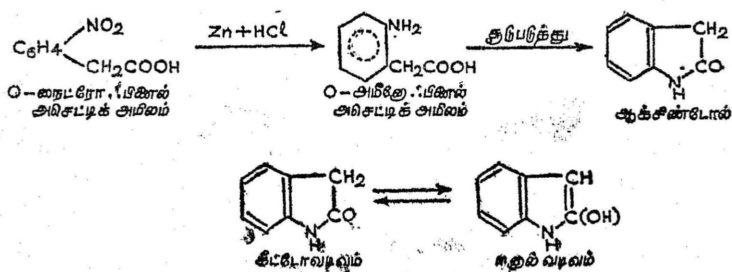


இண்டாக்சில் பளபளப்பான மஞ்சள் நிற பட்டகத்தில் படிகிறது. உருகுநிலை 85°C. நீரிலும் காரக்கரைசலிலும் கரையும். ∴பெர்ரிக்குளோரைடு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. காரக்கரைசலில் காற்ருல் சுலபமாக இண்டிகோவாக ஆக்சிஜனேற்றமடைகிறது. சின்க்தூள்-காரக்கலவையால் இண்டோலாக ஒடுக்கப்படுகிறது.

37—1 (c) ஆக்சிண்டோல் (oxindole) C_8H_7ON.

ஆக்சிண்டோல் இண்டாக்சிலின் ஐசோமர் ஆகும். இதை O-அமினோ ∴பினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தின் லாக்ட்டம் என்று கருதலாம். இது 2-ஹைட்ராக்சி இண்டோலின் கீட்டோ வடிவமாகும்.

O-நைட்ரோ ∴பினைல் அசெட்டிக் அமிலத்தை சின்க் பொடி-ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக்கலவையால் ஒடுக்கினுல் O-அமினோ— ஃபினைல் அசெட்டிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இதை சூடுபடுத்தினுல் ஆக்சிண்டோல் கிடைக்கிறது.



ஆக்சிண்டோல் ஊசி வடிவத்தில் படிகமாகிறது. உருகுநிலை 126°C. அமிலத்திலும், காரக்கரைசலிலும் கரைகிறது. இமினோஹைட்ரஜனை நைட்ரோசோ தொகுதியாலும், அல்க்கைல் தொகுதியாலும், அசெட்டைல் தொகுதியாலும் பதிலீடு செய்யலாம். சுலபமாக ஆக்சினேற்றம் செய்து 2, 3—டைஹைட்ராக்சி இண்டோலைப் பெறலாம். இதன் உருகுநிலை 180°C.

37—1 (d) ஐசாட்டின் (Isatin) $C_8H_5O_2N$.

இது டைகீட்டோ இண்டோல் ஆகும். இண்டிகோவை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஐசாட்டின் கிடைக்கிறது. இது O-அமினோ பென்சாயில் ∴பார்மிக்

அமிலத்தின் லாக்டம் ஆகும். இதுலாக்டம், லாக்டிம் என இரண்டு இயங்கு சமநிலைகளில் இருக்கிறது.

O–அமினோ பென்சாயில் ஃபார்மிக் அமிலம் (NH_2, $COCOOH$) $\xrightarrow{-H_2O}$ லாக்டம் வடிவம் (lactam form) ⇌ லாக்டிம் வடிவம் (lactim form)

ஐசாட்டின்

தயாரிப்பு

(i) O-நைட்ரோ ஃபினைல் புரொப்பியாலிக் அமிலத்தை பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் வினைபுரிவித்தால் ஐசாட்டின் கிடைக்கிறது.

O–நைட்ரோ ஃபினைல் புரொப்பியாலிக் அமிலம் ($C\equiv C\cdot COOH$, NO_2) $\xrightarrow[\text{உருக்குதல்}]{KOH}$ ஐசாடோஜெனிக் அமிலம் (Isatogenic acid) $\xrightarrow{-CO_2}$ ஐசாட்டின்

(ii) ஆக்சின்ண்டோல் நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து ஐசோ நைட்ரோசோ வழிப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. இதை ஒடுக்கினால் அமினோ ஆக்சிண்டோல் கிடைக்கிறது. அமினோ ஆக்சிண்டோலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஐசாட்டின் விளைகிறது.

ஆக்சிண்டோல் $\xrightarrow{HNO_2}$ ஐசோநைட்ரோசோ ஆக்சிண்டோல் ($C-NOH$) $\xrightarrow{[H]}$ அமினோ ஆக்சிண்டோல் ($CH\cdot NH_2$) $\xrightarrow{[O]}$ ஐசாட்டின்

ஐசாட்டின் ஆரஞ்சு சிவப்பு பட்டகங்களாக படிகிறது. உருகுநிலை 200°C. நீரில் குறைந்த கரைதிறனையுடையது. ஆல்கஹாலிலும், பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலிலும் சுலபமாக கரையும். பாஸ்பரஸ்பெண்டா குளோரைடுவுடன் ஐசாட்டின் குளோரைடுவைத் தருகிறது. இதை சின்க்தூள் அசெட்டிக் அமில கலவையால் ஒடுக்கினால் இண்டிகோ விளைகிறது. ஐசாட்டினுடன் அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் மிக நுண்ணிய அளவில் தயோஃபீனையும் சேர்த்தால் கருநீல நிறமான இண்டோஃபெனின் (Indophenin) கிடைக்கிறது இதற்கு இண்டோஃபெனின் வினையெனப்

பெயர். ஐசாட்டினேயும், தயோ.ஃ.பினேயும் கண்டுபிடிக்க இவ்விளைபயன் படுகிறது.

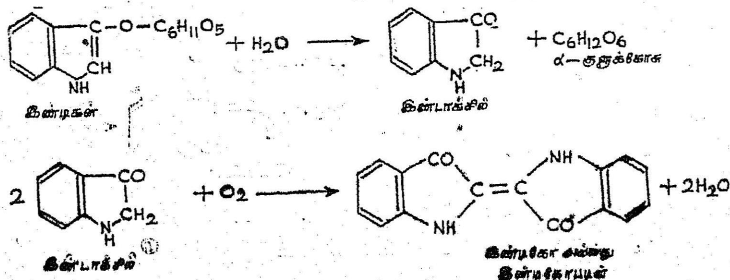
37—1 (c) இண்டிகோ (Indigo) $C_{16}H_{10}O_2N_2$

பழங்காலத்திலிருந்து பயன்படுத்தப்பட்டு வந்த கரிமசாய மாகும் இண்டிகோ. இதை அவுரி நீலம் என்றும் கூறுவர். அவுரிச் செடியிலிருந்து எடுக்கப்பட்டு வந்த சாயப் பொருளாத லால் இப்பெயர் வந்தது. இந்தியா, ஜர்வா, சைனு முதலிய நாடுகளில் இண்டிகோசெடி (Indigofera tinctoria) வளர்க்கப் பட்டு வருகிறது. ஐரோப்பாவில் வளர்ந்திருக்கும் ஒட் (Isatis-tinctoria) என்ற செடியின் இலையிலும் இண்டிகோ கிடைக் கிறது.

தயாரிப்பு

அவுரிச்செடியின் இலேகளும் கிளேகளும் பூப்பதற்குமுன் ஆண்டுக்கு இரண்டு, மூன்று தடவைகள் வெட்டப்படுகின்றன. அப்பொழுதுதான் அவைகளில் இண்டோகோவின் இருப்பு அதிகமாக விருப்பதாக கருதப்படுகிறது. பெரிய மரப்பாத் திரங்களில் தண்ணீரின் கீழ் அமுக்கிவைக்கப்படுகின்றன. என் சைமினுல் நீராற்பகுப்பு ஏற்பட்டு சுமார் 14 மணி நேரம் கழித்து இண்டிகனுனது குளுக்கோசாகவும், இண்டாக்சிலாக வும் மாறுகிறது. இதே நீராற்பகுப்பை நீர்த்த கனிம அமிலத் தாலும் வருவிக்கலாம்.

நொதித்தலின் பொழுது அமோனியா வெளி வந்து இண்டாக்சிலுடன் மஞ்சள் நிற கரைசலேக் கொடுக்கிறது. இந்தக் கரைசலே எடுத்து காற்றுடன் குலுக்கினுல் இண்டிகோ நீலம் (Indigo Blue) கிடைக்கிறது. இண்டிகோ நீலம் ஒரு தகட்டுப் படிகம். நன்ருக கழுவி நீருடன் கொதிக்க வைத்து மாசுகளே நீக்கி, வடிகட்டி உலர்த்தவேண்டும் கச்சா இண்டிகோ நீலத்தில் இண்டிகோ சிவப்பு, இண்டிகோ பழுப்பு, கனிமப்பொருள்கள் முதலியவை கலந்திருக்கும், செடியில் இண்டிகோவின் இருப்பு சுமார் 8—9% ஆகும்.



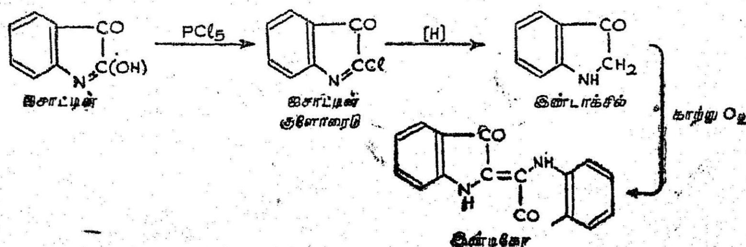
இண்டிகோவின் அமைப்பும் தொகுப்பும்

இண்டிகோவின் அமைப்பையும் தொகுப்பையும் முதலில் செய்து முடித்தவர் ஜெர்மன் நாட்டு விஞ்ஞானியாக பேயர் (Baeyer) ஆவர். அதன் பயனாக ஜெர்மனி இண்டிகோவை செயற்கை முறையில் தயாரிக்க ஆரம்பித்தது. (1870). அதன் பயனாக இந்தியாவின் இண்டிகோ தயாரிப்பு தொழில் (அவுரி செடியிலிருந்து) நசித்தது. ஜெர்மனியில் வியாபார முறையில் இண்டிகோ மலிவாக தயாரித்து விற்க ஆரம்பித்தது 1897ம் ஆண்டில். 1880 ஆம் ஆண்டில் இந்தியாவில் 2800 இண்டிகோ தொழிற்சாலைகள் இருந்தன. 8433 டன் இண்டிகோ உற்பத்தியாயிற்று. 1934-35ஆம் ஆண்டில் 510 டன் தான் உற்பத்தியாயிற்று.

(i) இண்டிகோவின் விகித வாய்பாடை (empirical formula) 1841 ஆம் ஆண்டில் டூமா என்ற விஞ்ஞானி C_8H_5NO என்று கண்டறிந்தார். அதன் ஆவி அடர்த்தியிலிருந்து அதன் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ஆகும்.

(ii) ஏ. லாரென்ட் (A. Laurent) என்பரும் ஓ. எல். எர்டுமன் (O. L. Erdmann) என்பவரும் 1841 ஆம் ஆண்டில் ஒரு மோல் இண்டிகோவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து இருமோல்கள் ஐசாட்டினை பெற்றனர். ஐசாட்டினை ஒடுக்கினால் இண்டோல் கிடைக்கிறதென்பதை பேயர் (Baeyer) கண்டறிந்தார். இண்டோலின் அமைப்பு தெரிந்தது. ஐசாட்டினின் அமைப்பு O-நைட்ரோ ஃபினைல் புரொப்பியாலிக் அமிலத்திலிருந்து தொகுக்கப்பட்டு தெரிந்திருந்தது.

(iii) ஐசாட்டினையும் பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுவையும் வினைபுரியச் செய்தால் ஐசாட்டின் குளோரைடு



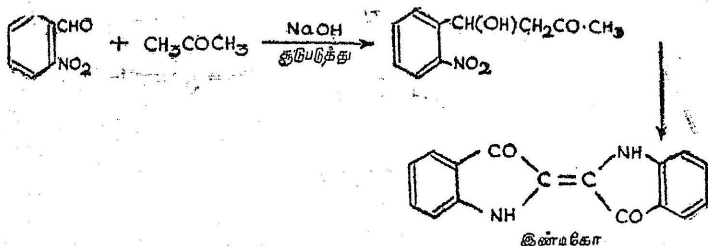
கிடைக்கிறது.. இதை சின்க்தூள் - அசெட்டிக் அமிலகலவையால் ஒடுக்கினால் இண்டாக்சில் கிடைக்கிறது. இண்டாக்சிலை

காற்றினுல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இண்டிகோ விளைகிற தென்பதை முதலில் கண்டறிந்தவர் பேயரும் எம்மர்லிங்கும் (Baeyer and Emmerling) (1870) ஆவர். இண்டிகோ சிஸ் வடிவத்திலும், டிரான்ஸ் வடிவத்திலும் இருக்கிறது. டிரான்ஸ் வடிவமே நிலையானது.

இண்டிகோவின் அமைப்பைக் கீழ்க்கண்ட தொகுப்பு முறைகளால் உறுதிப்படுத்தலாம்:

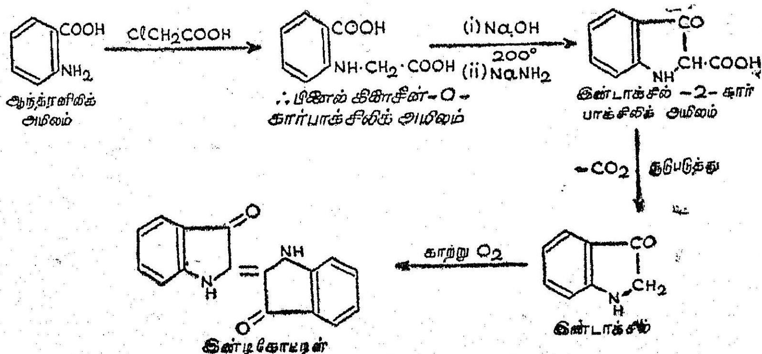
(i) *பேயர் தொகுப்பு* (1882)

O-நைட்ரோ பென்சால்டிஹைடுவை அசெட்டோனுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில் சூடுபடுத்தி வினை புரியச் செய்தால் இண்டிகோ கிடைக்கிறது.



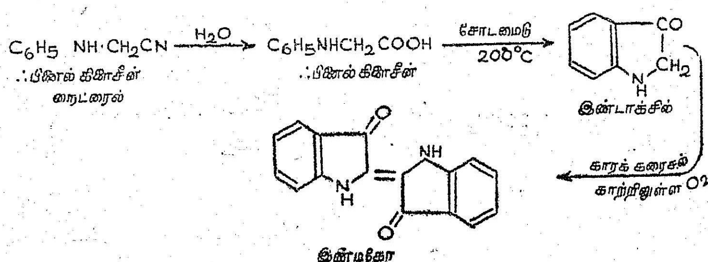
(ii) *ஹியூமன் தொகுப்பு* (1890)

இம்முறை மிகவும் மலிவானது. இம்முறையால்தான் மலிவான முறையில் இண்டிகோவைத் தயார் செய்து ஜெர்மனியால் விற்க முடிந்தது. நாஃப்தலீனிலிருந்து ஆந்த்ரனிலிக் அமிலத்தைச் சுலபமாகத் தயாரிக்கலாமாதலால் இம்முறை மலிவானதாகிறது. இம்முறையில் ஆந்த்ரனிலிக் அமிலமும் குளோரோ அசெட்டிக் அமிலமும் மூலப்பொருள்களாகும்.

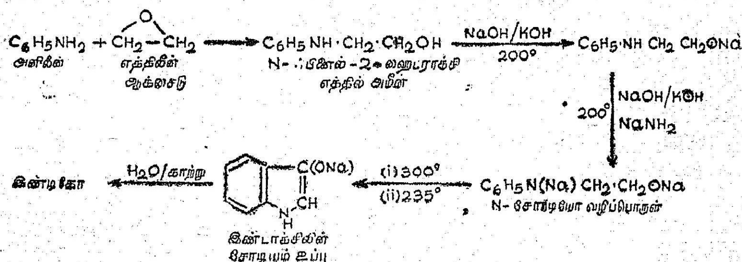


(iii) *ஹியூமனின்* (K. Heumann) *புதியமுறை*

அனிலீன், ஃபார்மால்டிஹைடு, சோடியம் சயனைடு முதலிய மூன்றையும் வினைபுரியச் செய்தால் ஃபினைல் கிளைசீன் நைட்ரைல் கிடைக்கிறது. இதை நீராற் பகுத்தால் ஃபினைல் கிளைசின் கிடைக்கிறது. இதை சோடமைடுடன் 200°C-ல் வினைபுரிவித்தால் வளையச் சேர்மமான இண்டாக்சில் கிடைக்கிறது. இண்டாக்சிலைக் காரக்கரைசலில் எடுத்துக்கொண்டு காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இண்டிகோட்டின் விளைகிறது.



(iv) அனிலீனை எத்திலீன் ஆக்சைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால் N-ஃபினைல்—2—ஹைட்ராக்சி எத்தில் அமீன் கிடைக்கிறது. இச் சேர்மத்தை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு-பொட்டா

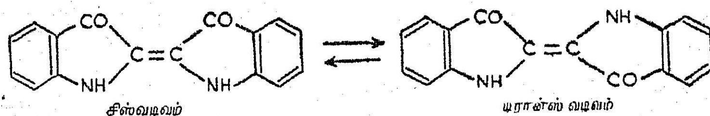


சியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையுடன் 200°C-க்குச் சூடுபடுத்தினால் சோடியம் (பொட்டாசியம்) ஆல்காக்சைடு கிடைக்கிறது. இந்த ஆல்காக்சைடு கலவையை மறுபடியும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு — பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கலவையுடனும் சோடமைடுவுடனும் 200°C-ல் காய்ச்சினால் N-சோடியோ வழிப்பொருள் ஒன்று விளைகிறது. இதை 300°C-க்குத் திடீரெனச் சூடுபடுத்தித் திடீரென 235°C-க்குக் குளிர வைத்தால் ஹைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு, வளையம் மூடுபட்டு

இண்டாக்சிலின் சோடியம் உப்பு தோன்றுகிறது. இதை நீருடன் கலந்து காற்றுப் படவைத்தால் இண்டிகோட்டின் விளைகிறது.

இண்டிகோவின் பண்புகள்

இண்டிகோ நீலம் அல்லது இண்டிகோட்டின் என்பது நீலநிற பளபளப்பான தூளாகும். உருகுநிலை 390°C—92°C, அனேக கரைப்பான்களில் கரைவதில்லை. குளோரோஃபார்ம், நைட்ரோபென்சீன், அனிலீன் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். அதனுடைய ஆவியும் பாரஃபின் கரைசலும் செம் பழுப்பு நிறம் கொண்டவை. குளிர்ந்த அடர்ந்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைகிறது. நீரால் நீர்த்தால் திரும்பியும் வீழ்படிவாகிறது. சூடான அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் இண்டிகோவை, இண்டிகோ மானோ சல்ஃபானிக் அமிலமாகவும், இண்டிகோடைசல் ஃபானிக் அமிலமாகவும் மாற்றுகிறது. இண்டிகோடை சல்ஃபானிக் அமிலத்தின் சோடியம் உப்பு இண்டிகோ கார்மின் (Indigo carmine) என்று அழைக்கப்படுகிறது. இது நீரில் கரையும். நைட்ரிக் அமிலத்தால் இண்டிகோவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஐசாட்டின் கிடைக்கிறது. இண்டிகோவை உலர்ந்து காய்ச்சி வடித்தால் அனிலீன் கிடைக்கிறது. சின்க் தூளுடன் காய்ச்சினால் இண்டோல் விளைகிறது. இண்டிகோட்டின் சிஸ் வடிவத்திலும் டிரான்ஸ் வடிவத்திலும் இருக்கிறது. டிரான்ஸ் வடிவமே அதிகமாகக் கிடைப்பதும் நிலையுள்ளதும் ஆகும்.



பருத்தி ஆடைகளைச் சாயம்பிடிக்க இண்டிகோட்டினை இண்டிகோ வெள்ளை (Indigo white) சேர்மமாக மாற்றிக் கொள்ள வேண்டும். இதை ஆங்கிலத்தில் leuco-சேர்மம் என்று கூறுவர். இண்டிகோட்டினை ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு —சுண்ணாம்புக் கலவையாலாவது, சின்க் தூள்—சோடியம் பைசல்ஃபைட்டு கலவையாலாவது, ஒடுக்கினால் இண்டிகோ வெள்ளை கிடைக்கிறது. காரக் கரைசலால் ஒடுக்குவதால் அதிலேயே இண்டிகோ வெள்ளை கரைந்திருக்கும். சாயம் நனைக்கவேண்டிய பருத்தி ஆடையை இதில் நனைத்துக் காற்றில் உலரவைத்தால் துணி நீல நிறமாகிவிடும். இம்மாதிரி சாயம்

போடுவதற்கு வாட்சாய மேற்றல் (vat dyeing) எனப் பெயர். இண்டிகோ ஒரு கெட்டிச் சாயமாகும். சுலபமாக மாறுது.

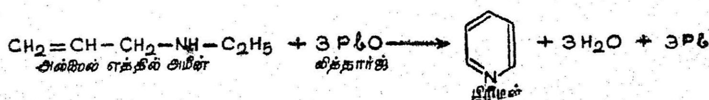
37—2. பிரிடீன் (Pyridine) — C_5H_5N

பிரிடீன் ஓர் ஆறுறுப்பு வளையச் சேர்மம். பென்சீனிலுள்ள ஒரு —CH= தொகுதிக்கு பதில் ஒரு —N= தொகுதியிருப்பது பிரிடீன் ஆகும். 1849ஆம் ஆண்டில் ஆண்டர்சன் என்பவர் பிரிடீனை எலும்பு எண்ணெயில் கண்டுபிடித்தார். நிலக்கரித்தாரின் குறைசெறிவு எண்ணெயில் பிரிடீன் இருக்கிறது. குறைசெறிவு எண்ணெயை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் லெட் சுவர் பாத்திரங்களில் குலுக்கினுல் பிரிடீனும் மற்றக்காரங்களும் சல்ஃபேட்டாக மாறி நீரிய அடுக்கில் இருக்கின்றன. இதைப் பிரித்தெடுத்து அதிக அளவு அடர்ந்த சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் குலுக்கினுல் பிரிடீனும் மற்ற காரங்களும் கரும்பழுப்பு நிற எண்ணெயாகப் பிரிகின்றன. இதைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தலுக்குட்படுத்தி பிரிடீன் தனித்தெடுக்கப்படுகிறது.

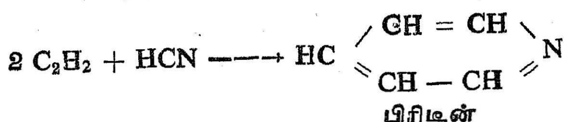
இரண்டாவது மகாயுத்தத்திற்குப் பிறகு பிரிடீன் நிலக்கரி வாயுவிலிருந்து (coal gas) எடுக்கப்படுகிறது. நிலக்கரி வாயுவை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் வழியாகச் செலுத்தினுல் அமோனியம் சல்ஃபேட்டு படிகிறது. பிரிடீன் சல்ஃபேட்டு கரைசலாக விருக்கிறது. அமோனியம் சல்ஃபேட்டுவை வடிகட்டி நீக்கிவிட்டுக் கரைசலின் வழியாக அமோனியாவைச் செலுத்தினுல் பிரிடீன் இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்டுப் பிரிகிறது.

தொகுப்பு முறைகள்

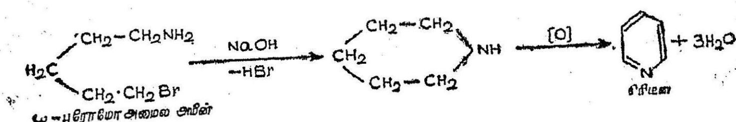
(i) அல்லைல் எத்தில் அமீனை சூடுபடுத்திய லித்தார்ஜ் (litharge) வழியாகச் செலுத்தினுல் பிரிடீன் விளைகிறது.



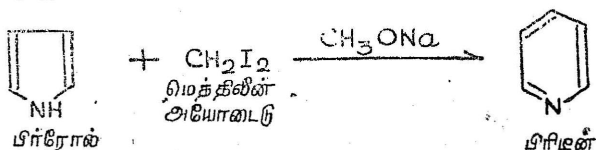
(ii) ஹைட்ரோசயனிக் அமிலத்தின் ஆவியையும் அசெட்டிலீனையும் பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயின் வழியாகச் செலுத்தினுல் பிரிடீன் குறைந்த விளைச்சலில் கிடைக்கிறது.



(iii) ω-புரோமோ அமைல் அமீனைக் காரத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினால் பிப்பரிடின் கிடைக்கிறது. பென்ட்டா மெத்திலீன் டை அமீன் ஹைட்ரோ குளோரைடை உலர்ந்த காய்ச்சி வடித்தலுக்குட்படுத்தினாலும் பிப்பரிடின் விளைகிறது. பிப்பரிடினை அடர் சல்ஃப்பூரிக் அமிலத்தால் 300°C-ல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிரிடின் கிடைக்கிறது.



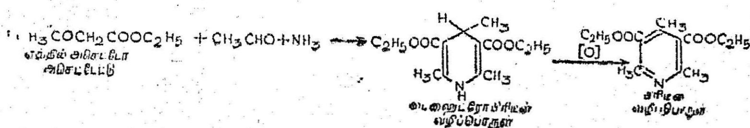
(iv) பிர்ரோலை மெத்திலீன் அயோடைடுடன் சோடியம் மீத்தாக்சைடு முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் பிரிடின் விளைகிறது.



(v) ஃபார்மால் டிஹைடு 1 பாகம், அசெட்டால் டிஹைடு 2 பாகங்கள் (கனஅளவில்), அமோனியா 1 பாகம்—இம்மூன்றும் கலந்த ஆவியைச் சூடுபடுத்திய அலுமினா மீது செலுத்தினால் பிரிடினும் மற்ற பொருள்களும் கிடைக்கின்றன.

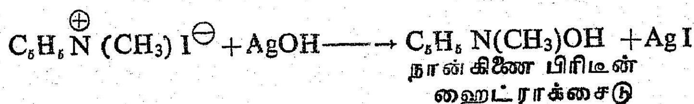
(vi) *ஹான்ட்ஷ் முறை* (Hantzsch method)

இம்முறையால் பிரிடின் வழிப்பொருள்களைத் தயாரிக்கலாம். இரண்டு மூலக்கூறுகள் *β*-டைகார்போனைல் சேர்மம், ஒரு மூலக்கூறு ஆல்டிஹைடு, ஒரு மூலக்கூறு அமோனியா—இம்மூன்றையும் சுருக்கு வினைக்குட்படுத்தினால் டைஹைட்ரோ பிரிடின் வழிப்பொருள் ஒன்று கிடைக்கிறது. இதை நைட்ரிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிரிடின் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது.



பண்புகள்

அறுவறுக்கத்தக்க மணமுள்ள நீர்மம். நீரை உறிஞ்சும் தன்மையது. கொதிநிலை 115°C. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலியவைகளுடன் சுலபமாகக் கரையும். 43% நீருடன் கொதிநிலை மாறாக் கலவையைக் கொடுக்கிறது. அக் கலவையின் கொதிநிலை 92·6°C. லிட்மசுக்குக் காரமாகக் காட்டும் வீரியமற்ற காரமாகும். மூவிணை காரமாகும். அமோனியாவைவிட வீரியம் குறைந்தது. அனிலீனையும் பிர்ரோலையும்விட வீரியம் அதிகமானது. அல்க்கைல் அயோடைடுடன் நான்கிணை (quaternary) சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. மெத்தில் பிரிடீன் அயோடைடை நனைந்த சில்வர் ஆக்சைடுடன் வினைபுரியச் செய்தால் வீரியகாரமான நான்கிணை ஹைட்ராக்சைடு கிடைக்கிறது.



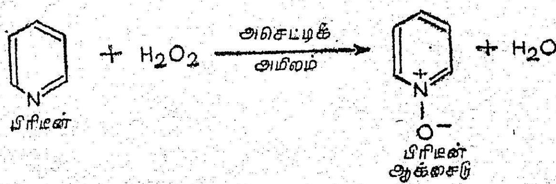
$$C_5H_5\overset{\oplus}{N}(CH_3)\,I^{\ominus} + AgOH \longrightarrow C_5H_5N(CH_3)OH + AgI$$

நான்கிணை பிரிடீன் ஹைட்ராக்சைடு

பிரிடீனை அசெட்டைல் ஏற்றம் செய்யமுடியாது. நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிவதில்லை. கார்பைல் அமீன் வினையையும் கொடுப்பதில்லை. அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து நீரில் கரையும் உப்புகளைப் பெரும்பாலும் கொடுக்கிறது. உதாரணம், C_5H_5N, HCl. ஃபெர்ரோசயனைடு உப்பும், பர்குளோரேட்டு உப்பும் நீரில் கரைவதில்லை. பிளாட்டினிக் குளோரைடுடன் $(C_5H_5N.HCl)_2\,PtCl_4$ என்ற இரட்டை உப்பும் (உருகுநிலை 240°C) பிக்ரிக் அமிலத்துடன் பிக்ரேட்டையும் (உருகுநிலை 167°C) கொடுக்கிறது. கொதிக்கும் நைட்ரிக் அமிலமும், குரோமிக் அமிலமும், பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலும் அத்துடன் வினைபுரிவதில்லை.

வினைகள்

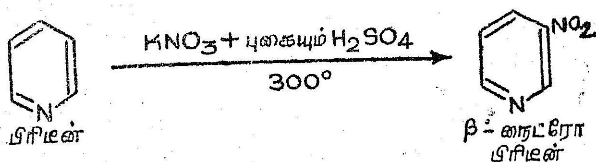
(i) 30% நீரிய ஹைட்ரஜன் பர் ஆக்சைடால் அசெட்டிக் அமில ஊடகத்தில் 70°C-ல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால்



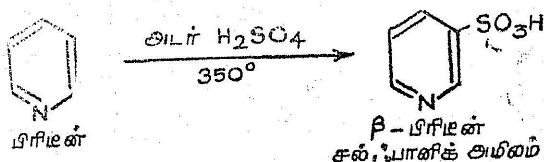
N-ஆக்சைடு கிடைக்கிறது. பர்பென்சாயிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும் கரணியாகப் பயன்படுத்தினாலும் N-ஆக்சைடு கிடைக்கிறது.

(ii) பிரிடினை சோடியம்-எத்தனால் கலவையாலாவது, மின் பகுப்பினாலாவது, நிக்கலின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனைப் பயன்படுத்தியாவது ஒடுக்கினால் பிப்பரிடின் விளைகிறது. சோடியம்—நீர்ம அமோனியா கலவையால் எத்தனால் ஊடகத்தில் ஒடுக்கினால் 1, 4 டைஹைட்ரோ பிரிடின் கிடைக்கிறது. பிரிடினை 300°C-ல் ஹைட்ரஜன் அடோடைடால் ஒடுக்கினால் பிரிடின் வளையம் திறக்கப்பட்டு *n*-பென்ட்டேனும் அமோனியாவும் கிடைக்கின்றன.

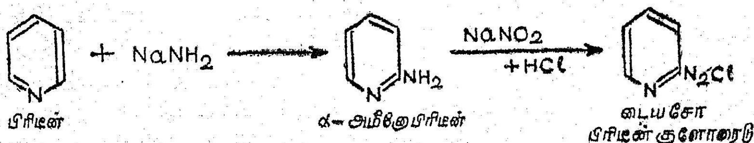
(iii) பிரிடினைப் பொட்டாசியம் நைட்ரேட்டு - புகையும் சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையால் 350°C-ல் நைட்ரோ ஏற்றம் செய்தால் β–நைட்ரோபிரிடின் விளைகிறது.



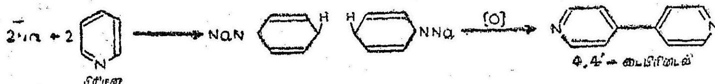
(iv) அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தையும் பிரிடினையும் பல மணி நேரங்கள் 350°C-ல் சூடுபடுத்தினால் β-பிரிடின் சல்ஃபானிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.



(v) பிரிடினையும் சோடமைடையும் டொலுவீன் கரைசலில் சூடுபடுத்தினால் α-அமீனோ பிரிடின் கிடைக்கிறது. இந்த அமீனை அனிலீனைப் போன்று டையசோ வினைக்கு ஆளாக்கலாம்.



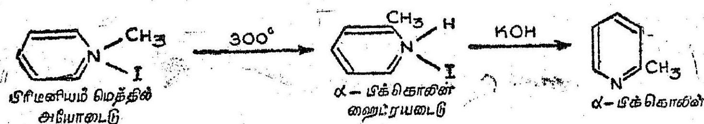
(vi) பிரிடினை சோடியத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் டைசோடியோ வழிப்பொருள் ஒன்று கிடைக்கிறது. இதைக் காற்றின் உதவியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் 4 4′ —டை பிரிடைல் கிடைக்கிறது.



(vii) *அல்க்கைல் பிரிடின்கள்*

இவை எலும்பு எண்ணெயிலும் நிலக்கரித்தாரிலும் கிடைக்கின்றன. மெத்தில் பிரிடின்களைப் பிக்கொலின்கள் (picolines) என்பர். மூன்று ஐசோமர்கள் உள. டைமெத்தில் பிரிடின்களை, லூடிடின் (lutidines) என்பர். டிரைமெத்தில் பிரிடின்களைக் கொல்லிடின் (collidine) என்பர். பிரிடினில் ஃபிரைடல் கிராஃப்ட்ஸ் வினை சாத்தியமன்று. அலுமினியம் குளோரைடு நைட்ரஜனுடன் வினைபுரிவதால் அல்க்கைல் பிரிடின்களை இவ் வினையால் தயாரிக்க முடியாது.

நான்கிணை பிரிடினியம் அயோடைடைச் சூடுபடுத்தினால் α–அல்க்கைல் பிரிடின் கிடைக்கிறது. கொதிநிலை 129°C.

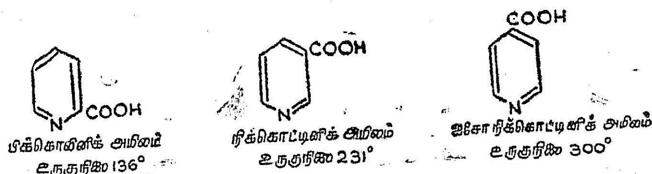


ஸ்டிரிக்னீன் (strychnine) என்ற ஆல்க்கலாய்டைச் சுண்ணாம்புடன் சேர்த்துச் சூடுபடுத்தினால் β-பிக்கோலின் (கொதிநிலை 142°C) கிடைக்கிறது. பிக்கொலின்கள் நீர்மங்கள். அறுவறுப்பானவை. ரப்பரை வல்க்கனைசேஷன் செய்யும் பொழுது வினையைத் துரிதமாக்கப் பிக்கொலின்கள் சேர்க்கப் படுகின்றன. இவை பூச்சிநாசினிகளாகும்.

(viii) *பிரிடின் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள்*

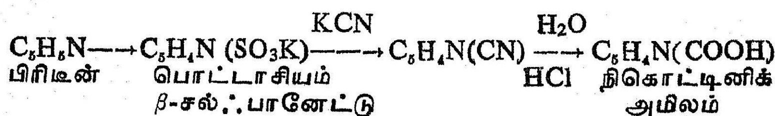
அல்க்கை பிரிடின்களை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டின் காரக்கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிரிடின் கார்பாக்சிலிக் அமிலங்கள் விளைகின்றன. இவை படிகங்கள். நீரில் கரைபவை. β-அமிலங்கள் நிலையானவை. அமிலத்துடனும் காரத்துடனும் உப்புகளைக் கொடுக்கின்றன.

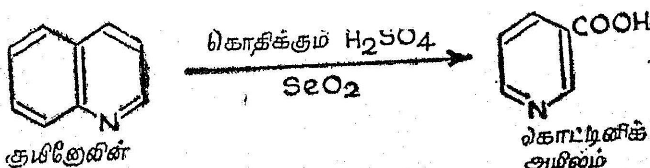
α, β, γ என மூன்று பிரிடீன் கார்பாக்சிலிக் அமில ஐசோமர்கள் உள. α-அமிலத்தை பிக்கோலினிக் அமிலம் (picolinic acid) என்றும், β-அமிலத்தை நிகொட்டினிக் அமிலம் (nicotinic acid) என்றும், γ-அமிலத்தை ஐசோ நிகொட்டினிக் அமிலம் (isonicotinic acid) என்றும் கூறுவர்.



பிக்கொலினிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் CO_2 நீக்கப்படுகிறது. பெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் ஆரஞ்சு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. கொனைன் (conine) என்ற ஆல்க்கலாய்டுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிக்கொலினிக் அமிலம் கிடைக்கிறது.

நிக்கொட்டீன் (nicotine) என்ற ஆல்க்கலாய்டுவை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நிகொட்டினிக் அமிலம் அல்லது நயாசின் (niacin) கிடைக்கிறது. வைட்டமின் β-அணைவின் ஒரு கூறான இது பெல்லக்ரா (pellagra) என்ற வியாதியைப் போக்குகிறது. நிக்கோடினிக் அமிலத்தின் டைஎத்தில் அமைடு கோரமின் (coramine) என்ற பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. கோரமின் சுவாசத்தையும் இருதயத்தையும் ஊக்குவிக்கும் மருந்தாகப் பயன்படுகிறது. இது பிரிட்டீனிலிருந்தும், குயினோலினிலிருந்தும் தயாரிக்கப்படுகிறது.

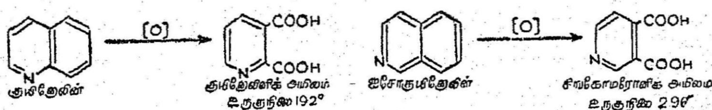




ஐசோகுயினோலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சிங்கோமரோனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இவ்வமிலத்தைச் சூடுபடுத்

தினுல் நிகொட்டினிக் அமிலமும், ஐசோ நிகொட்டினிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. ஐசோ நிகொட்டினிக் அமிலத்தின் ஹைட்ரசைடு க்ஷயரோகத்திற்கு மருந்தாகப் பயன்படுகிறது. γ-பிக்கொலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தும் ஐசோ நிகொட்டினிக் அமிலத்தைப் பெறலாம்.

பிரிடீன் டை கார்பாக்சிலிக் அமிலங்களில் குயினேலினிக் அமிலமும், சிங்கோமரோனிக் அமிலமும் முக்கியமானவை. இவை முறையே குயினேலினையும், ஐசோ குயினேலினையும் பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கிடைக்கப்பெறுகின்றன. இரண்டிலும் அடுத்தடுத்துக் கார்பாக்சில் தொகுதிகளிருப்பதால் அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சூடுபடுத்தினுல் நீரிலிகளைக் கொடுக்கின்றன. சுண்ணும்புடன் சேர்த்துக் காய்ச்சினுல் இரண்டும் பிரிடீனையே தருகின்றன. இரண்டும் திண்மங்கள்; சூடுபடுத்தினுல் CO_2-ஐ இழக்கின்றன. குயினேலினிக் அமிலத்தைச் சூடுசெய்தால் CO_2-ஐ இழந்து நிகொட்டினிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. சிங்கோமரோனிக் அமிலத்தைச் சூடுசெய்தால் CO_2-ஐ இழந்து நிகொட்டினிக் அமிலத்தையும் ஐசோ நிக்கொட்டினிக் அமிலத்தையும் கொடுக்கிறது. குயினேலினிக் அமிலம் பிக்கொலினிக் அமிலத்தைப்போன்று ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டுக் கரைசலுடன் ஆரஞ்சு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது.



பிரிடீனின் அமைப்பு

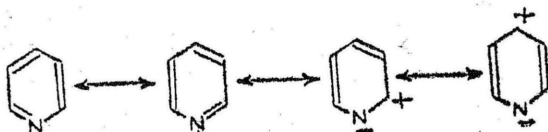
(i) பிரிடீனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு C_5H_5N என்பது பகுப்பு முறைகளிலிருந்து நிர்ணயிக்கப்பட்ட ஒன்ருகும்.

(ii) பிரிடீன் ஒரு மூவிணை காரம். மெத்தில் அயோடைடுடன் மெத்தில் பிரிடீனியம் அயோடைடைக் கொடுக்கிறது.

(iii) பென்சீனைப் போன்ற பண்புடையதாகையால் பென்சீனைப் போன்ற வளைய அமைப்பைக் கார்னர் (Korner) என்பவர் 1869ஆம் ஆண்டில் பிரிடீனுக்குக் கொடுத்தார்.

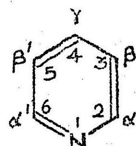
(iv) இவ்வமைப்பு மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள தொகுப்பு முறைகளாலும் வினைகளாலும் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

பிரிடீனுக்கு சென்ட்ரிக் வாய்பாடு ஒன்றும் கொடுக்கப் பட்டது. ஆனால், இப்பொழுது ஒப்புக்கொள்ளப்பட்டது கீழேயுள்ள நான்கு அமைப்புகளின் உடன் இசைவுக் கலப் பாகும்.



நைட்ரஜனின் தனி இரட்டை எலெக்ட்ரான் சுலபமாகப் புரொட்டானுடன் சேரவல்லது. ஆகையால், பிரிடீன் சுலப மாக ஒடுக்கப்படுகிறது. சுலபமாக ஆக்சிஜனேற்றம் அடை வதில்லை. பிரிடீனின் இருமுனைத் திருப்புதிறம் 2·25D என்று அளந்திருப்பதால் கடைசி இரண்டு அமைப்புகளும் சரியெனக் கருதவேண்டியிருக்கிறது.

α, α' இடங்கள் ஒரே மாதிரியானவை. β, β' இடங்களும் அம்மாதிரியேயாகும். α, β, γ போன்ற இடங்கள் பென்சீனின், முறையே ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா போன்ற இடங்க ளுக்குச் சமமானவை. மூன்று ஒற்றைப் பதிலீட்டுச் சேர்மங்கள் சாத்தியமாகும். இரட்டைப் பதிலீட்டுச் சேர்மங் களில் 6 ஐசோமர்கள் சாத்தியமாகும் (இரண்டு பதிலீடுகளும் ஒரே மாதிரியாக விருத்தல் வேண்டும்). அவையாவன 2, 3—, 2, 4—, 2, 5—, 2, 6—, 3, 4—, 3, 5— முதலியன.



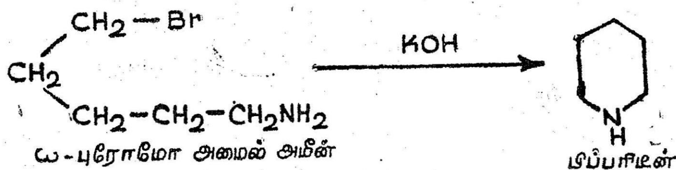
பயன்கள்

சில வைட்டமின்கள் செய்யவும், ரப்பர் பொருள்கள் செய்யவும் பிரிடீனும் அதைச் சார்ந்த சேர்மங்களும் பயன் படுகின்றன. பிரிடீன் ஒரு முக்கியக் கரைப்பான். எத்தனாலை விஷத்தன்மையதாக்க இது சேர்க்கப்படுகிறது. பூச்சிக் கொல்லியாகும். நான்கின அல்க்கைல் பிரிடீனியம் உப்புகள் எதிர்மின் அயனித்தன்மையுள்ள நுரைப்பானாகப் பயன் படுகிறது. அனேக வினைகளில் வினைவேகமாற்றியாகவும் காரக்கரைப்பானாகவும் பயன்படுகிறது.

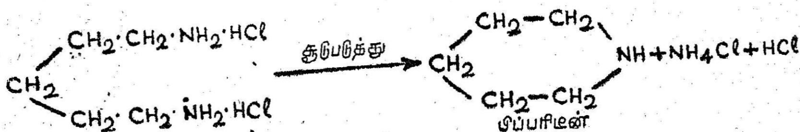
பிப்பரிடீன் (Piperidine) $C_5H_{11}N$

இது ஒரு நீர்மம். கொதிநிலை 106°C. பிப்பரீன் (piperine) என்ற மிளகிலிருக்கும் ஆல்க்கலாய்டுவைக் காரத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சிக் கிடைக்கப்பெற்றதால் இப் பெயர் வந்தது. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர், பென்சீன் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாகக் கரையும் வீரியமுள்ள ஈரிணை காரமாகும். $K_b = 1.6 \times 10^{-3}$. காற்றிலிருந்து CO_2ஐ உறிஞ்சும் அசெட்டைல் வழிப்பொருளையும், நைட்ரோசோ வழிப்பொருளையும் கொடுக்கிறது. ரப்பர் வல்க்கனேசேஷனைத் துரிதமாக்கப் பயன்படுகிறது. பிரிடீனை நிக்கல் உதவியால் 200°C-ல் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் பிப்பரிடீன் கிடைக்கிறது. இதன் நீரிய கரைசல் உலோக அயனிகளை ஹைட்ராக்சைடாக்கி வீழ்படிவாக்குகிறது.

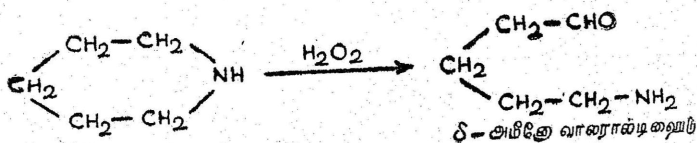
பிப்பரிடீனைத் தொகுக்க ω-புரோமோ அமைல் அமீனைக் காரத்துடன் வினைபுரியச் செய்யப்படுகிறது.



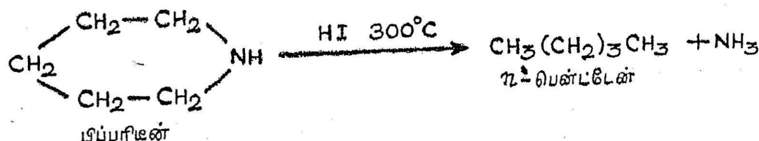
பென்ட்டாமெத்திலீன் டையமீன் ஹைட்ரோகுளோரைடை (Pentamethylene diamine hydrochloride) சூடுபடுத்தினால் பிப்பரிடீன் கிடைக்கிறது.



பிப்பரிடீன் அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் 300°C-ல் சூடுபடுத்தினால் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பிரிடீனைத் தருகிறது 3% ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடுடன் வினைபுரிந்து δ-அமீனோ வாலரால் டிஹைடுவைத் தருகிறது.



பிப்பரிடினை ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்துடன் 300°C-ல் சூடு படுத்தினால் *n*-பென்டேனும் அமோனியாவும் கிடைக்கின்றன.



37-3. குயினோலின் (Quinoline) — C_9H_7N

இண்டோல், குயினோலின், ஐசோ குயினோலின் போன்ற சேர்மங்கள் சுருக்கப்பட்ட வளைய அமைப்புகள் என்று கூறப் படுகின்றன.

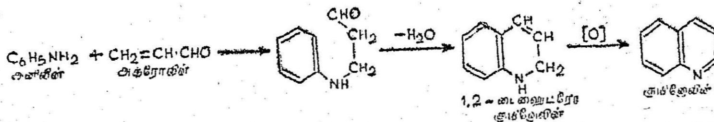
குயினோலின், ஐசோகுயினோலினுடன் சேர்ந்து நிலக்கரித் தாரிலும், எலும்பு எண்ணெயிலும் கிடைக்கிறது. இரண்டின் கொதிநிலையும் ஒன்றாக இருப்பதால் பிரிப்பது கடினம். குயினைன் சேர்மத்தை பொட்டாஷ் காரத்துடன் சேர்த்துக் காய்ச்சி வடித்தால் குயினோலின் கிடைக்கிறது. குயின் என்ற பெயர் குயினைனிலிருந்து விளைந்ததையும் ஒலின் என்பது எண்ணெய்த் தன்மையையும் காட்டுகிறது.

(i) ஸ்கிராப் தொகுப்பு (Skraup synthesis)

இது ஒரு பொதுமுறை. இதன் வாயிலாக அனேகக் குயினோலின் வழிப்பொருள்களைப் பெறலாம். ஆர்த்தோ இடத்தை வெற்றிடமாகக் கொண்ட எந்த ஓரிணை அரோமேட்டிக் அமீனும் α, β-அடைபடாத ஆல்டிஹைடு அல்லது கீட்டோனுடன் சுருக்கவினையில் ஈடுபடுவதே இத் தொகுப்பு.

இம்முறையில் குயினோலின் கீழ்வருமாறு தொகுக்கப் படுகிறது: அனிலீன், நீரற்ற கிளிசரால், அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம், வீரியமற்ற ஆக்சிஜனேற்றும் காரணியான ஃபெர்ரிக் குளோரைடு, அல்லது நைட்ரோ பென்சீன் அல்லது ஆர்சனிக் அமிலம் — முதலியவைகளைச் சேர்த்து ஆவிமீள் கொதிப்புக் குட்படுத்தினால் குயினோலின் விளைகிறது. வினை மிகத் தீவிரமாக ஆகிவிட்டால் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டையாவது போரிக் அமிலத்தையாவது சேர்க்கலாம். வினைமுடிந்த பிறகு கலவையுடன் காரக்கரைசலைச் சேர்த்து நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் அனிலீனும் குயினோலீனும் வடிகின்றன. இவைகளைப் பின்னக் காய்ச்சி வடித்தல் மூலம் பிரிக்கலாம்.

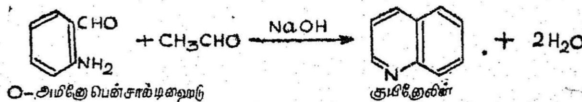
இவ் வினையில் முதலில் கிளிசரால் நீரகற்றப்பட்டு அக்ரோலினாக மாறுகிறது. நீரகற்ற, அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம் பயன்படுகிறது. அனிலீனும் அக்ரோலினும் சேர்ந்து வினையுற்று 1, 2-டைஹைட்ரோ குயினோலினை விளைவிக்கின்றன. இது ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து குயினோலினைத் தருகிறது.



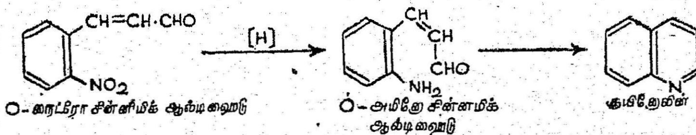
அனிலீனுக்குப் பதில் O-அமினோஃபீனாலைப் பயன்படுத்தினால் 8-ஹைட்ராக்சி குயினோலின் கிடைக்கிறது.

(ii) ஃபிரீட்லாண்டர் தொகுப்பு (Friedlander's synthesis)

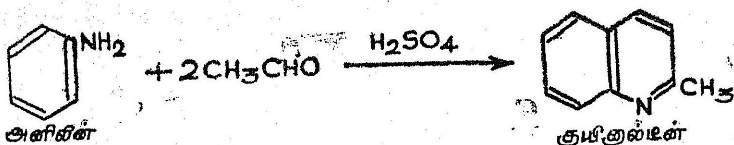
O–அமினோ பென்சால் டிஹைடையும், அசெட்டால் டிஹைடையும் நீர்த்த NaOH முன்னிலையில் வினை புரியச் செய்தால் குயினோலின் விளைகிறது.



பேயர், O-நைட்ரோ சின்னமிக் ஆல்டிஹைடை ஒடுக்கிக் குயினோலினைப் பெற்றார். O-நைட்ரோ சின்னமிக் அமிலம் ஒடுக்கப்பட்டு O-அமினோ சின்னமிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இது நீரை அகற்றிக் குயினோலினை விளைவிக்கிறது. இது ஃபிரீட்லாண்டர் தொகுப்பை ஒத்ததாகும்.



(iii) குயினோலினின் படி வரிசை சேர்மங்களை டாப்னர்-மில்லர் தொகுப்பு முறையால் தயாரிக்கலாம். உதாரணமாக அனிலீனையும் பாரால் டிஹைடையும் சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் 2-மெத்தில் குயினோலின் விளைகிறது. இதன் மறு பெயர் குயினால்டின் (quinaldine).



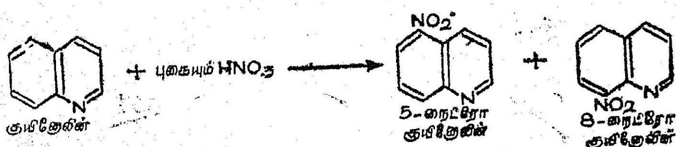
பண்புகள்

குயினோலின் ஓர் எண்ணெய் நீர்மம். கொதிநிலை 237°C. நீரில் கரையாது. ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் கரையும். பிரிடினைப் போன்ற மணமுடையது. வீரியமற்ற மூவிணை காரமாகும்.

வினைகள்

(i) ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் குயினோலின் ஹைட்ரோகுளோரைடு, $C_9H_7N.HCl$ என்ற உப்பைத் தருகிறது. இந்த உப்பைப் பொட்டாசியம் குரோமெட்டுடன் வினை புரியச்செய்தால் கரையாத குயினோலின் குரோமேட்டு $(C_9H_7N)_2\ H_2CrO_4$ என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்தைத் தவிர மற்றக் கனிம அமிலங்களும் இம்மாதிரி உப்பைத் தருகின்றன. மெத்தில் அயோடைடு மெத்தில் குயினோலோனியம் அயோடைடை, $C_9H_7N{\cdot}CH_3I$-ஐ தருகிறது.

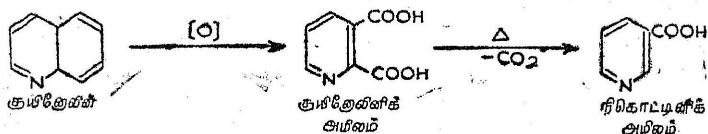
(ii) நைட்ரோ ஏற்றமும், சல்ஃபான் ஏற்றமும் பென்சீன் வளையத்தில்தான் ஏற்படுகிறது. புகையும் நைட்டிரிக் அமிலம் குயினோலினுடன் வினைபுரிந்து 5-நைட்ரோ குயினோலினையும், 8-நைட்ரோ குயினோலினையும் தருகிறது.



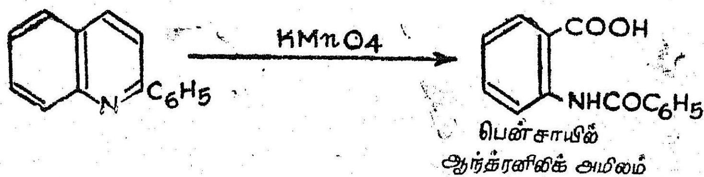
(iii) நிக்கல் வினைவேகமாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தாலும், டின்-ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தாலும், முதலில் பிரிடின் வளையம் பாதிக்கப்பட்டு 1,2,3,4-டெட்ராஹைட்ரோ குயினோலின் விளைகிறது. பிறகு பென்சீன் வளையமும் பாதிக்கப்பட்டு டெக்காஹைட்ரோ குயினோலின் விளைகிறது.

குயினோலினை லித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடுவால் ஒடுக்கினால் 1, 2-டை ஹைட்ரோ குயினோலின் கிடைக்கிறது.

(iv) ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடு அல்லது கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலால் குயினோலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஆக்சாலிக் அமிலமும், குயினோலினிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. குயினோலினிக் அமிலத்தைச் சூடுபடுத்தினால் நிகொட்டினிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. பென்சின் வளையமே இந்த ஆக்சிஜனேற்றத்தில் பாதிக்கப்படுகிறது.



2-ஃபினைல் குயினோலினைப் பர்மாங்கனேட்டுக் கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பென்சாயில் ஆன்த்ரனிலிக் அமிலம் விளைகிறது.

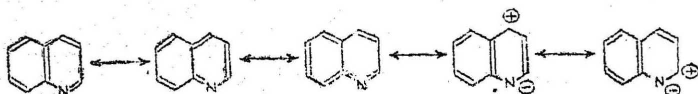


யினோலினின் அமைப்பு

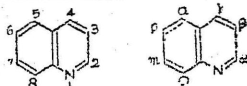
(i) குயினோலின் மூலக்கூறுவாய்பாடு C_9H_7N என அளவறி பகுப்பு முறையிலிருந்து கண்டுபிடிக்கப்பட்டுள்ளது.

(ii) மேலே கூறப்பட்ட தொகுப்பு முறைகளிலிருந்தும், வினைகளிலிருந்தும், குயினோலின் சேர்மத்தில் பென்சீன் வளையமும் பிரிடின் வளையமும் ஆர்த்தோ இடத்தில் பிணைக்கப்பட்டுள்ளனவென்று தெரிய வருகிறது.

கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள ஐந்து அமைப்புகள் உடனிசைவுக் கலப்பு எனக் கருதப்படுகிறது. அதன் உடனிசைவுக் கலப்பு ஆற்றல் 47 கி. காலரி/மோல் ஆகும்.



குயினோலின் வழிப்பொருள்களின் பெயரிடுதல்:



பொதுவாக வளையத்திலுள்ள இடத்தை எண்ணால் குறிப்பதுவழக்கம், சில சமயங்களில் பிரிடின் வளையத்திலுள்ள இடத்தை α, β, γ என்றும், பென்சீன் வளையத்திலுள்ள இடத்தை ஆர்த்தோ, மெட்டா, பாரா; ஆனா (ana) என்றும் குறிப்பது வழக்கத்திலிருக்கிறது. ஏழு மெத்தில் குயிலோான்கள் கிடைக்கின்றன. α-மெத்தில் குயினோலினை குயினால்டின் என்று கூறுவர்.

பயன்கள்

குயினோலின் ஒரு கரைப்பான், குயினால்டினிலிருந்து குயினோலின் மஞ்சள் (quinoline yellow)என்ற சாயம் தயாரிக்கப்படுகிறது. பிளாஸ் மோகுயின் (plasmo quine) என்ற மலேரியா மருந்து குயினோலினின் வழிப்பொருளாகும். அமீபாகொல்லியானவயோஃபார்ம் (nioform) என்னும் மருந்து அயோடோ குளோரோ ஹைட்ராக்சி குயினோலின் ஆகும் 8-ஹைட்ராக்சி குயினோலின் என்ற சேர்மத்தை காப்பர் சின்க் முதலிய உலோகத்தை அளவறிமுறையால் நிர்ணயிக்க பயன் படுத்துகிறார்கள்.

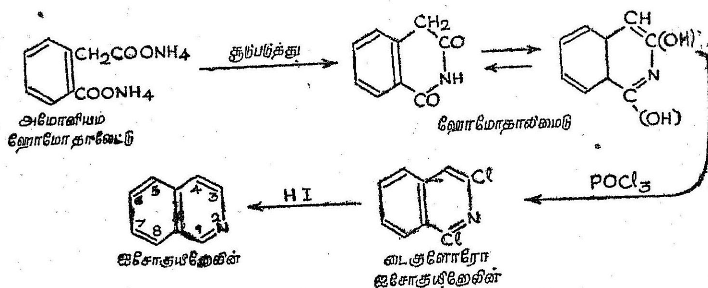
37-4. ஐசோகுயினோலின் (Isoquinoline) C_9H_7N

ஐசோகுயினோலினில் பென்சீன் வளையமும் பிரிடின் வளையமும் β, γ —இடங்களில் ஒன்றிணைக்கப் பட்டிருக்கின்றன. பெட்ரோலியத்தில் கிடைக்கிறது. குயினோலினுடன் நிலக்கரி தாரில் கிடைக்கிறது. கச்சா குயினோலின் பின்னத்தில் சுமார் 1% ஐசோகுயினோலின் உள்ளது. ஐசோகுயினோலின் சல்ஃபேட்டு எத்தில் ஆல்கஹாலில் கரையாது. இப்பண்பை பயன் படுத்தி ஐசோ குயினோலினும் குயினோலினும் பிரிக்கப்படுகின்றன. மார்பின், நார்கோடின், பாப்பாவரைன் போன்ற ஆல்க்கா லாய்டுகள் ஐசோ குயினோலினின் கருவை தன்னிடத்தே உடையவை.

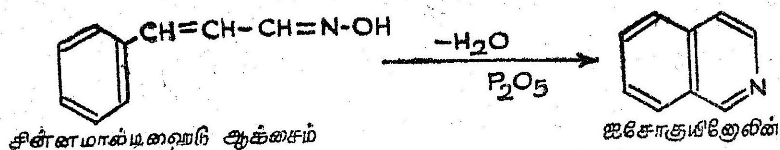
தொகுப்பு

(i) அமோனியம் ஹோமோதாலேட்டை சூடுபடுத்தினால் ஹோமோ தாலிமைடு கிடைக்கிறது. ('ஹோமோ' என்றால் மேல்

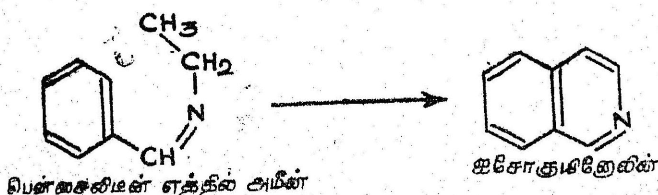
படி வரிசை. 'நார்' என்றால் கீழ்ப்படி வரிசை) இதை பாஸ்பரஸ் ஆக்சிகுளோரைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் டைகுளோரோ ஐசோ குயினோலின் விளைகிறது. இதை சிவப்பு பாஸ்பரஸ்— ஹைட்ரயாடிக் அமிலக் கலவையால் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்து ஐசோ குயினோலின் பெறப்படுகிறது.



(i) சின்னமால்டிஹைடு (cinnamaldehyde) வின் ஆக்சைமுவை பாஸ்பரஸ் பெண்டாக்சைடுவுடன் சேர்த்து குடுபடுத்தினால் ஐசோகுயினோலின் விளைகிறது. குயினோலின் விளையாமல் ஐசோ குயினோலின் விளைவதன் காரணம் ஆக்சைம் முதலில் பெக்மன் அமைப்பு மாற்றம் அடைவதேயாகும்.

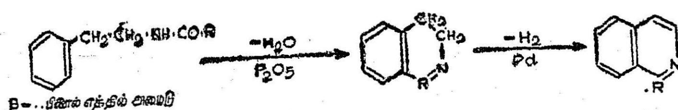


(ii) பென்சைலிடீன் — எத்தில் அமீன் ஆவியை பழுக்கக் காய்ச்சிய குழாயின் வழியாக செலுத்தினால் ஐசோகுயினோலின் விளைகிறது.



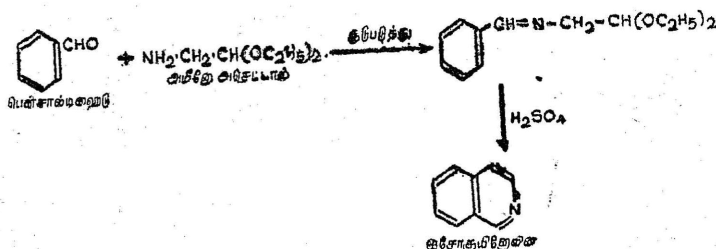
(iv) *பிஸ்ச்லர் — நேப்பியரால்ஸ்கி வினை* (Bischler-Napieralski reaction).

இவ்வினையில் β — ஃபினைல் எத்தில் அமைடு வானது பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாக்சைடு அல்லது நீரற்ற சிங்க்குளோரைடு வுடன் உயர் வெப்ப நிலையில் சூடுபடுத்தப் படுகிறது. 3,4-யை ஹைட்ரோ ஐசோ குயினோலின் விளைகிறது. ஹைட்ராஜனை நீக்க சல்ஃபர் அல்லது செலினியம் அல்லது வினைவேக மாற்றியான பால்லாடியம் கருப்புடன், (Palladium black) விளைந்த சேர்மம், சூடுபடுத்தப்படுகிறது.



(v) *போமரான்ஸ்—ஃபிரிட்ச் வினை* (Pomeranz Fritsch reaction).

இவ்வினையில் அரோமேட்டிக் ஆல்டிஹைடு வானது அமினோ அசெட்டாலுடன் சுருக்கு வினையில் ஈடுபடுகிறது. சுருக்கு வினைபொருளை சல்ஃப்யூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரிவித்தால் வளையம் மூடுபட்டு ஐசோகுயினோலினைத் தருகிறது.



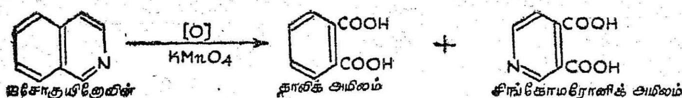
பண்புகள்

ஐசோகுயினோலின் ஒருதிடப் பொருள். உருகு நிலை 24.3° குயினோலினை ஒத்த பண்புடையது. கொதிநிலை 243° நீராவியில் ஆவியாகும் குயினோலினைவிட சற்று வீரிய மதிகமுள்ள காரம் மூவினை காரமாதலால் அல்க்கைல் அயோடைடுவுடன் நான்கினை அல்க்கைல் அயோடைடுவைத் தருகிறது. மெத்தில் ஐசோ குயினோலோனியம் அயோடைடு, $C_9H_7\overset{+}{N}(CH_3)\overset{-}{I}$ ஒருதிண்ம சேர்மம். அதன் உருகு நிலை 159° ஐசோ குயினோலினிலுள்ள

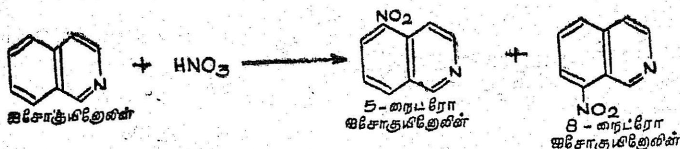
பிரிடீன் வளையம் குயினோலின் பிரிடீன் வளையத்தை விட நிலைத்தன்மை குறைவானது.

வினைகள்

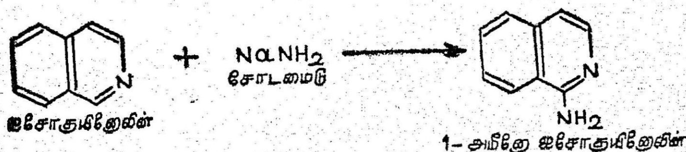
(i) காரபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஐசோகுயினோலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தாலிக் அமிலமும், சிங்கோமரோனிக் அமிலமும் விளைகின்றன. இதிலிருந்து ஐசோகுயினோலினில் பென்சீன் வளையமும் பிரிடீன் வளையமும் இருக்கின்றன வென்பது புலனாகிறது.



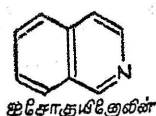
(ii) நைட்ரோ ஏற்றமும் சல்ஃபான் ஏற்றமும் செய்யும் பொழுது எலெக்ட்ரான் கவர் தாக்குதல் பெரும்பாலும் 5-வது இடத்தில் ஏற்படுகிறது. சிறிதளவு 8-வது இடத்திலும் ஏற்படுகிறது. ஆனால் புரோமினேற்றம் செய்யும்பொழுது 4-வது இடத்தில் பதலீடு நடைபெறுகிறதென்பதை கவனிக்கவேண்டும்.

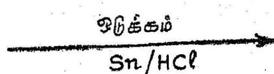


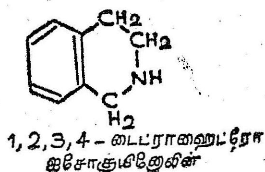
(iii) சோடமைடுவுடன் வினைபுரிந்து கருகர் பதிலீட்டு சேர்மமான 1— அமீனோ ஐசோ குயினோலினைத் தருகிறது.



(iv) ஐசோஃகுயினோலினை டின் — ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடிக்கினால் 1, 2, 3, 4—டெட்ரா ஹைட்ரோ ஐசோ குயினோலின் சேர்மம் கிடைக்கிறது.







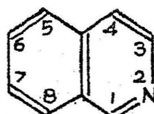
(v) பர் பென்சாயிக் அமிலமானது ஐசோகுயினோலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து N-ஆக்சைடுவை விளைவிக்கிறது.

ஐசோகுயினோலின் அமைப்பு

(i) மூலக்கூறுவாய்பாடு C_9H_7N என அளவறிபகுப்பு முறையிலிருந்து தெரிய வருகிறது.

(ii) மேலே குறப்பிட்டுள்ள தொகுப்பு முறைகளிலிருந்தும் வினைகளிலிருந்தும், பென்சீன் வளையமானது பிரிடீன் வளையத்தின் β, γ—இடங்களில் பொருத்தப்பட்டுள்ளது எனத்தெரிகிறது.

ஐசோகுயினோலினின் பதிலீட்டு இடங்கள் கீழ்க்கண்டவாறு குறிக்கப் படுகின்றன.



வினாக்கள்

(1) பிரிடீன் அமைப்பைப் பற்றி எழுதுக. அதன் பண்புகளையும், வினைகளையும் பற்றி எழுதுக.

(2) குயினோலினையும், ஐசோகுயினோலினையும் தொகுப்பது எப்படி? பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் அவைகளை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்வதாலுண்டாகும் விளைபொருள்கள் யாவை?

(3) பிர்ரோல் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களின் பண்பை பெற்றது என நிருபி.

(4) நாஃபதலீனிலிருந்து இண்டிகோவைத் தயாரிப்பது எப்படி ?

(5) குறிப்பு எழுதுக.

(a) நிக்கோடினிக் அமிலம் (b) இண்டாக்சில் (c) இண்டோல் (d) வயோஃபார்ம்.

(6) பிரிடின் எவ்வாறு தயாரிக்கப்படுகிறது. அதனுடைய வேதிவினைகளைக்கொடுக்கவும்.

(7) குயினோலினின் அமைப்பைப்பற்றி எழுதுக. அதன் பயன்கள் யாவை ?

38. சாயங்கள்

(Dyes)

38-1. *நிறமும் வேதி அமைப்பும்* (Colour and constitution)

ஒளி என்பது வெவ்வெறு அலை நீளமுள்ள மின்காந்த கதிர் வீச்சு Electromagnetic radiation) வாகும் 4000 லிருந்து 7000 A° (1 A° = 10^{-8} செ. மீ) வரையிலுள்ள அலை நீளத்தை கண் வெவ்வேறு நிறமாக காண்கிறது. இப் பகுதியின் ஒரு எல்லையில் ஊதா (violet) நிறமும் மற்ரோரு எல்லையில் சிவப்பு நிறமும் இருக்கின்றன. சிவப்பு நிற முடிவிற்கு (7000 A°) ம் அதிக அலை நீலமுள்ள பகுதியை புறச்சிவப்புப் பகுதி என்கிரோம். ஊதா நிற எல்லைக்கு (4000 A°) குறைந்த அலை நீளமுள்ள பகுதியை புற ஊதா பகுதி என்கிரோம். புறச் சிவப்பு பகுதியும் (infra red region) புற ஊதா பகுதியும் (ultra violet region) கண்ணுக்கு புலனுகாது.

$$C = \lambda \nu$$

C — ஒளியின் திசை வேகம் (velocity)

λ — அலை நீளம் (wave length)

ν — அதிர்வு எண் (frequency)

சேர்மமானது 4000 A°—7000 A° பகுதியிலுள்ள ஒளி முழுவதையும் உறிஞ்சினுல் கருப்பாக தோற்றம் அளிக்கும். இப் பகுதிக்குள் எதையும் உறிஞ்சாமல் எல்லா ஒளியையும் மீளச் செய்தால் சேர்மம் வெள்ளையாக தோன்றும். புற ஊதா பகுதியிலும், புறச் சிவப்பு பகுதியிலும் உறிஞ்சினுல் பொருள் நிறமற்றதாகத் தோன்றும். கட்புல பகுதியில் மஞ்சள் நிறத்தைத் தவிர மற்றவைகளை உறிஞ்சினுல் அப் பொருள் மஞ்சளாக தோன்றும் பொதுவாக பொருள்கள் ஒரு நிறத்தை மாத்திரமே உறிஞ்சும். எஞ்சிய நிறங்கள் சேர்ந்து கீழ்க்கண்டவாறு பொருளின் நிறத்தை வெளியில் காட்டும்.

உறிஞ்சப்பட்ட அலை நீளங்கள் A°	உறிஞ்சப்பட்ட நிறம்	வெளியில் தெரியும் நிறம்
4000 — 4250	ஊதா	பச்சைகலந்த மஞ்சள்
4250 — 4500	இண்டிகோ	மஞ்சள்
4500 — 5100	நீலம்	ஆரஞ்சு
5100 — 5500	பச்சை	சிவப்பு
5500 — 5900	மஞ்சள்	ஊதா
5900 — 6400	ஆரஞ்சு	நீலம்
6400 — 7000	சிவப்பு	பச்சை

மூலக்கூறுவானது கட்புலன் பகுதியிலிருந்தாவது, புற ஊதா பகுதியிலிருந்தாவது ஒளியை உறிஞ்சினால் எலெக்ட்ரான்கள் அதிர்வைக் கொடுக்கின்றன. எல்லா கரிம சாயங்களும் அரோமேட்டிக் சேர்மங்கள். மேலும் அவைகளில் ஒன்று அல்லது அதற்குமேற்பட்ட அடைபடாத தொகுதிகளும் உள. இவையும், மூலக்கூறுவிலுள்ள உடன் இசைவும் சேர்ந்து நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன. சாதாரண அடைபடாத தொகுதிகளும் அவைகள் உறிஞ்சும் அலை நீளங்களும் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளது.

நிறம் தாங்கித் தொகுதி	உறிஞ்சும் அலை நீளம் A°
C = C	1800
C = N	1900
NO_2	2700
C = O	2800
N = N	3470
C = S	4000
N = O	6650

ஒன்று விட்ட இரட்டைப் பிணைப்பு மாத்திரம் நிறத்தைக் கொடுப்பதில்லை. எடுத்துக் காட்டாக ஸ்டில்பீன் $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ நிறமற்ற சேர்மமாகும். பென்சீன் புற ஊதா பகுதியிலுள்ள ஒளியை உறிஞ்சுவதால் நிறமற்றது. நிறம் தாங்கித் (chromophore) தொகுதியான ஒரு நைட்ரோ தொகுதியை சேர்த்

தால் மஞ்சள் நிறமாகிவிடுகிறது. எடுத்துக் காட்டு நைட்ரோ பென்சீன். பென்சீன் வளையத்திலுள்ள ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பும் நிறம் தாங்குவதில் பங்குகொள்ளுகிறதென கருத படுகிறது. ஒரு சேர்மத்தில் நிறந்தாங்கி தொகுதிகள் அதிகமிருந் தாலும், ஒன்று விட்ட இரட்டைப்பிணைப்பு அதிகமிருந்தாலும் நிறம் ஆழமுள்ளதாக விருக்கும். நிறப்பெருக்கிகள் (auxochromes) எலெக்ட்ரான் வழங்கிகளாகும். நிறம் தாங்கிகள் எலெக்ட் ரான் ஏற்பிகளாகும். நிறப்பெருக்கி, ஒன்றுவிட்ட இரட்டைப் பிணைப்பால், நிறம்தாங்கியுடன் ஒரு சேர்மத்தில் இணைக்கப் பட்டிருந்தால் உறிஞ்சும் அலை நீளத்தை அதிகமாக்குகிறது. நிறப்பெருக்கிகள் தானே ஒரு சேர்மத்திற்கு நிறத்தை கொடுக்கமுடியாது. அவை சேர்மத்திலுள்ள நிறம்தாங்கியின் நிறம் கொடுக்கும் திறனை அதிகமாக்குகின்றன. நிறந்தாங்கித் தொகுதிகளையுடைய சேர்மங்களை நிறமுடனிருந்தாலும், நிறம் மற்றிருந்தாலும், குரோமோஜன் (chromogen) என்றழைப்பர்.

38-2. *சாயம் தோய்த்தல்* (Dyeing)

நான்குவிதமாக சாயம் தோய்த்தலை பிரிக்கலாம் — (a) நேர் தோய்த்தல் சாயம் (Direct or Substantive dye) (b) நிறம் ஊன்றி தோய்த்தல் சாயம் (Indirect, adjective or mordant dye) (c) உள்ளுரத் தோய்த்தல் சாயம் (Ingrain dye) (d) வாட் சாயம் (vat dye) தோய்த்தல்.

(a) *நேர் தோய்த்தல் :*

ஆசோ சாயங்கள் நேராகவே பட்டையும் ரோமத்தையும் நிறமாற்றம் செய்கின்றன. பட்டிலும் ரோமத்திலும் புரத நார் களிருக்கின்றன. புரத நார்கள் ஈரியல்புள்ளவையாதலால் அமிலத்துடனும் சேரும், காரத்துடனும் சேரும். ஆகையால் சாயங்கள் நிறம் பெருக்கிகளான — NH_2 தொகுதியுடனும் — OH தொகுதியுடனும் நேராக வினை புரிகின்றன.

(b) *நிறம் ஊன்றிகளால் தோய்த்தல்*

பருத்தி ஆடைகளும், சணல் ஆடைகளும், நடுநிலைமை யுள்ளவை. அமில சாயங்களில் இவைகளை தோய்வேண்டு மானால் முதலில் ஆடைகளின்மேல் இரும்பு அல்லது காப்பர் அல்லது அலுமினியம் அல்லது குரோமியம் ஹைட்ராக்சை டுவை வீழ்படி வாக்கவேண்டும். முதலில் துணியை அந்தந்த உலோக அசெட்டேட்டுவில் நனைத்துக்கொண்டு பிறகு நீராவியால் நீராற்பகுத்தால் கரையாத ஹைட்ராக்சைடு படிந்

துவிடுகிறது. இந்த ஹைட்ராக்சைடுகளை நிறம் ஊன்றி (mordant) என்று கூறுவர். சாயமானது காரத்தன்மையுடையதாக விருந்தால் டானிக் அமிலம் (Tannic acid) நிறம் ஊன்றியதாக பயன் படுத்தப்படுகிறது. சாயமூலக்கூறு நிறம் ஊன்றியுடம் அணைப்பு வளைய (coordinated ring) சேர்மத்தைக் கொடுப் பதாகக் கருதப்படுகிறது. ஆசோ சாயங்கள் இவ்வகையை சேர்ந்தது.

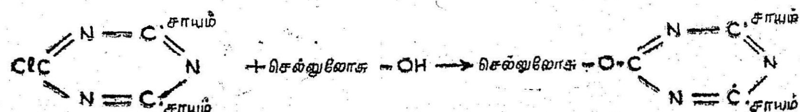
காங்கோ சிவப்பு (congo-red) சாயம் மாத்திரம் நிறம் ஊன்றி இல்லாமலே பருத்தி ஆடையின் மேல் உறிஞ்சப் படுகிறது. இது புறபருப்பு கவர்ச்சி (adsorption) யாகும்.

(c) *உள்ளூறு தோய்த்தல்*

இழையின் மேலேயே சாயத்தை விளைவிக்கும் வேதிவினை புரியபடுகிறது. ஆடையை ஃபீனோலின் காரக்கரைசலில் முதலில் நனைத்துக்கொண்டு பிறகு டையசோ உப்புக்கரைசலில் நனைத் தால் ஆசோ சாயம் பொருளின் உள்ளேயே தோய்ந்து விடு கிறது. நாஃப்த்தால் சாயங்கள் இவ்வகையை சேர்ந்தவை. இவை செல்லுலோஸ் இழையில் நன்குக பிடித்துக் கொள்ளு கின்றன.

அனிலின் ஹைட்ரோகுளோ ரைடுவில் முதலில் ஆடையை நனைத்துக்கொண்டு பிறகு பொட்டாசியம் குளோரேட்டு கரை சலில் நனைத்தால் அனிலீன் கருப்புச் சாயம் இழையின் உள் ளூர தோய்கிறது.

நேர்மின் அயனித்தன்மையுள்ள சாயம் சயனூரிக் குளோ ரைடு வுடன் வினை புரிந்து சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. இச் சேர்மம் பிறகு செல்லுலோசுவின்—OH தொகுதியுடன் சேர்ந்து ஈதரைக்கொடுக்கிறது.



(d) *வாட்சாயங்கள்*

இண்டிகோ, ஒரு முக்கிய வாட்சாயமாகும். சாயப் பொருள் களை முதலில் கார ஒடுக்கும் கரணியான சோடியம் ஹைப்போ சைல்ஃபைட்டுவால் ஒடுக்கினுல் நிற மாற்றம் கரையும் தன்மை

யுள்ள சேர்மம் கிடைக்கிறது. பருத்தி அல்லது நார் பொருளை முதலில் இந்த நிறமற்ற கரைசலில் நனைத்துக்கொண்டு பிறகு காற்றிலுள்ள ஆக்சிஜனுல் ஆக்சிஜனேற்ற மடையச் செய்தால் சாயம் பிடித்துக் கொள்ளுகிறது.

சல்ஃபர் சாயங்களும் (Sulphur dyes) இவ்வினத்தைச் சேர்ந்தவைகளேயாகும். இவை நீரிய சோடியம் சல்ஃபைடு வில் கரைபவை. இவைகளின் கரைசலில் பருத்தி அல்லது நாற் பொருளை நனைத்து பிறகு காற்ருலாவது. பொட்டாசியம் டைகு ரோமேட்டு கரைசலாலாவது ஆக்சிஜனேற்றம் அடையச் செய்தால் சாயம் தொய்ந்துக் கொள்ளும்.

38-3. *ஆசோசாயங்கள்* (Azodyes)

எல்லா நிறமுள்ள சேர்மங்களும் சாயமாகக் கொள்ள முடியாது. ஆசோ பென்சீன் ஆரஞ்சு நிறமுடையது. ஆனுல் எந்த துணியிலும் சாயமேற்ருது. சில சாயங்கள் சிலவகைத் துணிகளில்தான் தோயும். எடுத்துக்காட்டாக பிக்ரிக் அமிலம் பட்டுக்களையும், ரோமங்களையும் மஞ்சள் நிறமாக மாற்று கிறது. ஆனுல் பருத்தி ஆடைமேல் சாயமாக தோயாது. சாயங்கள் பெரும்பாலும் அரோமேட்டிக் சேர்மங்களே. இப்பொழுது பயன்படுத்தும் சுமார் 3500 வகை சாயங்களில் 2000க்கு மேற்பட்டவை ஆசோசாயங்களாகும். அரோமேட் டிக் ஆசோ சேர்மங்கள் யாவும் நிறமூலங்கள் அல்லது குரோ மோஜன்கள் (chromogens) அவைகளை சாயங்களாக்க நிறப் பெருக்கிகளை அவைகளுடன் இணைக்கவேண்டும். அதாவது நிறப்பெருக்கித் தொகுதிகளை குரோமோஜன்னில் புகுத்திஞல் சாயங்களாக மாறுகிறது. இம்மாதிரி புகுத்துவதற்காக ஆசோசேர்மங்களை அரோமேட்டிக் அமீனுடனுவது, ஃபீனுலு டனுவது இணைத்தல் (coupling) வினைக்குட்படுத்தவேண்டும். முக்கிய நிறப்பெருக்கி (auxochrome)த் தொகுதிகளாவன:— NH_2—, HO, — NR_2, — NHR, — $COOH_3$ — HSO_3 முதலியன. இவை அமிலத்தன்மை அல்லது காரத்தன்மையுடையவை களாக விருப்பதால் ஆசோசாயங்களை முறையே (a) அமில ஆசோ சாயங்களாகும் (b) கார ஆசோ சாயங்களாகவும் மாற்றுகின்றன.

38-3 (a) *அமில ஆசோ சாயங்கள்* (acidazodyes)

(i) *மெத்தில் ஆரஞ்சு* ((methyl orange)

இதை ஹீலியாந்தின் (helianthin) என்றும் டைமெத்தில் அமீனே ஆசோபென்சீன் சல்ஃபானிக் அமிலம் என்றும்

கூறலாம். சல்ஃபனிலிக் அமிலத்தை சோடியம் நைட்ரைட்டு—ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக்கலவையால் குறைவெப்ப நிலையில் டையசோ ஆக்கவேண்டும். விளைந்தடைய சோசேர்மத்தை டைமெத்தில் அனிலீன் ஹைட்ரோ குளோரைடுவுடன் இணைத்தல் வினைக்குட்படுத்தவேண்டும். விளைவது மெத்தில் ஆரஞ்சுவின் அமிலமாகும். இதன் சோடியம் உப்பு மெத்தில் ஆரஞ்சுவாகும். இது அமில - கார தரம்பார்த்தலில் நிலை காட்டியாக பெரிதும் பயன்படுகிறது. அமிலத்துடன் சிவப்பு நிறத்தையும் நீரியகலரைசலிலும் காரக்கரைசலிலும் மஞ்சள் நிறத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$HO_3S-C_6H_4-N_2Cl + C_6H_5-N(CH_3)_2 \longrightarrow HO_3S-C_6H_4-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

டைமெத்தில் அனிலீன் — மெத்தில் ஆரஞ்சு

(ii) *மெத்தில் சிவப்பு* (Methyl red)

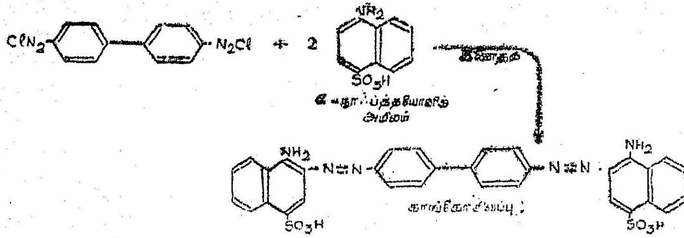
ஆந்த்ரனிலிக் அமிலத்தை டையசோ ஆக்கி டைமெத்தில் அனிலீனுடன் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் இணைத்தல் வினைக்குட்படுத்தினுல் மெத்தில் சிவப்பு விளைகிறது. இது ஒரு அமில-கார நிலைகாட்டியாகும். தரம் பார்த்தலில் பயன்படுகிறது. அமிலத்துடன் ரோஸ் சிவப்பு நிறத்தையும், காரத்துடன் மஞ்சள் நிறத்தையும் கொடுக்கிறது.

$$C_6H_4(COOH)-N_2Cl + C_6H_5-N(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_4(COOH)-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

டைமெத்தில் அனிலீன் — மெத்தில் சிவப்பு

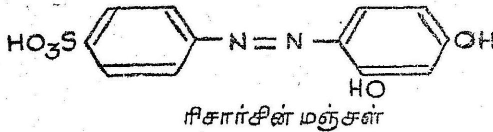
(iii) *காங்கோ சிவப்பு* (Congo red)

இது ஒரு நேர்த்தோய்த்தல் சாயம். பென்சிடீனை டையசோ ஆக்கி α-நாஃப்த்தயோனிக் அமிலத்துடன் இணைத்தால் காங்கோ சிவப்பு கிடைக்கிறது. இதன் சோடியம் உப்பு பருத்தி ஆடையை சாயம் தோய்க்க பயன்படுகிறது. இது காரக்கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தையும், அமிலக்கரைசலில் நீலநிறத்தையும் காட்டுவதால் நிலைகாட்டி (indicator)யாகப் பயன்படுகிறது. வீரியஅமிலமே அதன் நிறத்தை மாற்றுவதால் கரிம அமிலங்களையும் கனிம அமிலங்களையும் வேறுபடுத்திக் கண்டு பிடிக்க காங்கோ சிவப்பு நிலைகாட்டித்தான் பயன் படுத்தப்படுகிறது. மெத்தில் ஆரஞ்சுவைவிட காங்கோசிவப்பு வீரியமதிகமுள்ள அமிலமாகும்.



(iv) ரிசார்சின் மஞ்சள் (Resorcin yellow)

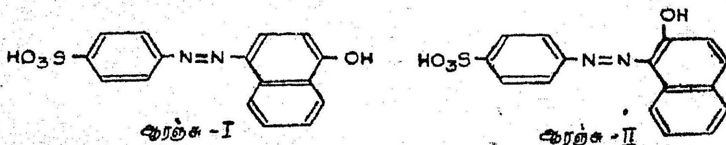
சால்ஃபனிலிக் அமிலத்தை டையசோ வாக்கி ரிசார்சினு லுடன் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில் இணைத்தால் ரிசார்சின் மஞ்சள் கிடைக்கிறது. இதன் சோடியம் உப்பு சாயமாகும்.



ரிசார்சின் மஞ்சள்

(v) நாஃப்தால் ஆரஞ்சு (Naphthol orange)

இதில் இருவகை உண்டு. ஒன்று ஆரஞ்சு I. மற்றொன்று ஆரஞ்சு—II. ஆரஞ்சு—I யை α-நாஃப்தால் ஆரஞ்சு என்றும், ஆரஞ்சு II β-நாஃப்தால் ஆரஞ்சு என்றும் கூறுவது வழக்கம். சல்ஃபனிலிக் அமிலத்தை டையசோ ஆக்கிக் கொண்டே α-நாஃப்தாலை இணைத்தால் ஆரஞ்சு I விளைகிறது. சல்ஃபனிலிக் அமிலத்தை டையசோ ஆக்கிக்கொண்டு β-நாஃப்தாலை இணைத்தால் ஆரஞ்சு—II விளைகிறது.



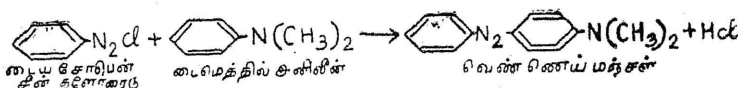
ஆரஞ்சு -I ஆரஞ்சு -II

38-3 (b). கார ஆசோ சாயங்கள் (Basic azodyes)

(i) வெண்ணெ மஞ்சள் (Butter yellow)

டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவையும் டைமெத்தில் அனிலீனையும் இணைத்துக் கிடைக்கப்பெறும் சேர்மம் இது

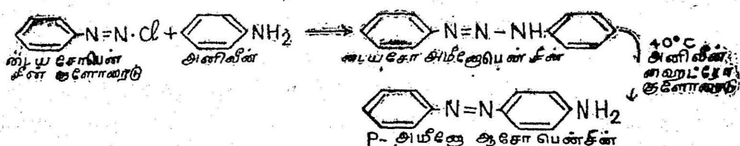
வாகும். இதன் வேதிப்பெயர் p-டைமெத்தில் அமீனோ ஆசோ பென்சீன். நீரில் கரையாது. வெண்ணையையும், எண்ணையையும் இச்சாயத்துடன் சேர்த்தால் மஞ்சள் நிறமாக மாறுகின்றன.



(ii) *அனிலீன் மஞ்சள்* (Aniline yellow)

இது ஆசோ சாயங்களுள் எளிய அமைப்பையுடையது. அனிலீனை டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவாக மாற்றி அனிலீனை அத்துடன் இணைப்பதால் விளைவதாகும் இது. இதன் வேதிப்பெயர் p-அமீனோ ஆசோபென்சீன்.

அனிலீனை, டைசோ பென்சீன்குளோரைடுவுடன் சம மூலக்கூறு விகிதத்தில் சேர்த்தால் டையசோ அமீனோ பென்சீன் விளைகிறது. இதை 40°C சிறிதளவு அனிலீன் ஹைட்ரோகுளோரைடுவுடன் சூடுபடுத்தினால் p-அமீனோ ஆசோ பென்சீன் விளையும். இது கிரைசாய்டின் சாயங்களின் (chrysoidine) மூலமாகும்.

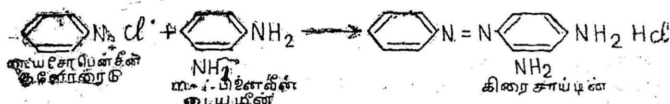


கொழுப்புகளுக்கு வண்ணமேற்ற அனிலீன் மஞ்சள் பயன்படுகிறது.

(iii) *கிரைசாய்டின்* (chrysoidine)

இதன் வேதிப்பெயர் டையமீனோ ஆசோபென்சீன். டையசோ பென்சீன் குளோரைடுவை *m*-பினைலீன் டைய்மீனுடன் வினைபுரிவித்தால் இச்சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதன் ஹைட்ரோகுளோரைடு ஆரஞ்சு சிவப்பு சாயமாகும். நீரில் கரையும், பட்டையும் ரோமத்தையும் நேராக சாயமாக்கும் தன்மையது. பருத்தி ஆடையை நிறம் ஊன்றியான டானின்

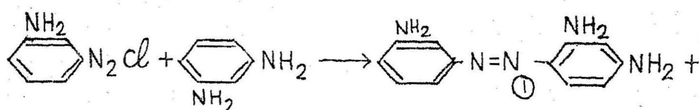
(tannin) உதவியால் ஆரஞ்சு கலந்த மஞ்சள் நிறமாக தோய்க்கும்

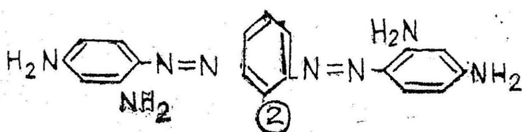


(vi) *பிஸ்மார்க் பழுப்பு* (Bismark Brown)

இச்சாயம் தோல்பொருள்களுக்கு சாயமேற்ற பயன்படுகிறது. இதிலிருந்து பல்ஆசோ சாயங்கள் தொகுக்கப்படுகின்றன.

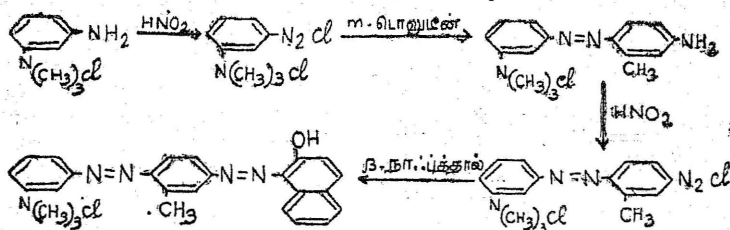
m-ஃபினைலீன் டையமீன் ஹைட்ரோகுளோரைடுவை நைட்ரஸ் அமிலத்துடன் வினைபுரிவித்தால், டைமீனின் ஒரு $—NH_2$ தொகுதி டையசோ ஆகிறது. டையசோ சேர்மம் பிறகு டையசோவினையில் ஈடுபடாத டையமீனுடன் இணைந்து டிரை அமீனோ ஆசோபென்சீன் அல்லது பிஸ்மார்க் பழுப்பு என்ற சாயத்தை கொடுக்கிறது. பிஸ்மார்க் பழுப்பு என்பது கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ள இரண்டு சேர்மங்களின் கலவையாகும்.





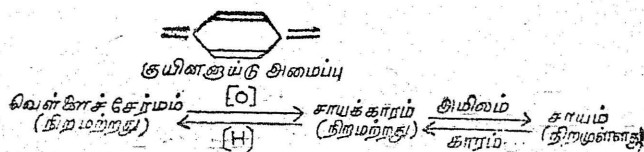
(v) *ஜானஸ் சிவப்பு* (Ganus red)

m-அமீனோஃபினைல் டிரைமெத்தில் அமோனியம் குளோரைடு என்ற சேர்மத்தை டையசோவாக்கி *m*-டொலுமீனுடன் இணைத்துக் கிடைத்த ஆசோ சாயத்தை மறுபடியும் டையசோவாக்கி β-நாப்த்தாலுடன் இணைத்துக் கிடைக்கப்பெற்ற சேர்மமே ஜானஸ் சிவப்பாகும்.



38-4. டிரை∴பினைல் மீத்தேன் சாயங்கள் (Triphenyl methane dyes)

டிரை∴பினைல் மீத்தேன் சாயங்களில் டிரை∴பினைல் மீத்தேன், $(C_6H_5)_3$ CH, வண்ணமூலமாக (chvovmogen) இருக்கிறது. LNH$_2$, — N(CH$_3$)$_2$, — OH தொகுதிகள் நிறபெருக்கிகளாக விருக்கின்றன. இந்நிறப்பெருக்கித் தொகுதிகள் டிரை ஃபினல் மீத்தேன் கார்பனுக்கு பாராஇடத்தில் பென்சீன் கருவில் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கின்றன. இம்மாதிரி பதிலீடு செய்யப்பட்ட சேர்மங்களை வெள்ளை சேர்மங்கள் (leuco compounds) என்பர். வெள்ளை சேர்மங்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சாயக்காரம் (dye-base) கிடைக்கிறது. சாயக்காரத்தை அமிலத்துடன் வினைபுரியச் செய்தால் டிரை ∴பினைல் மீத்தேன் சாயம் கிடைக்கிறது. சாயத்தின் முக்கிய காரணம் குயினனொய்டு அமைப்பு ஆகும்.



டிரை∴பினைல் மீத்தேன் சாயங்கள் பளிச்சென அழுத்தமான நிறங்களை கொடுப்பவை. ஆனால் எளிதில் நிறங்கள் அழிபவை. டிரை∴பினைல் மீத்தேன் சாயங்களில் முக்கியமானவை:— (a) மலக்கைட்பச்சை (Malachite green) (b) ரோசனிலின் (Rosaniline) அல்லது மஜெண்ட்டா (magenta) அல்லது ∴பக்சின் (Fuchsine) (c) பாராரோசனில் (Pararosaniline) (b) படிகஊதா (Crystal violet) (e) ஆரின் (Aurin) முதலியன.

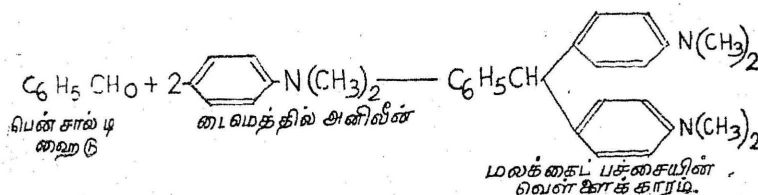
—4 (a) - மலக்கைட் பச்சை.

இதன் மற்ருரு பெயர் பென்சால்டிஹைடு பச்சை. ஃபிஷ்ஷர் (O. Fischer) 1877ஆம் ஆண்டில் இச் சேர்மத்தை பென்சால் டிஹைடுவை, டைமெத்தில் அனிலீனுடன், வினை புரிவித்து கிடைக்கப்பெற்ருர். இம்முறை இன்றும் பின்பற்றப் படுகிறது.

மலக்கைட் பச்சையின்

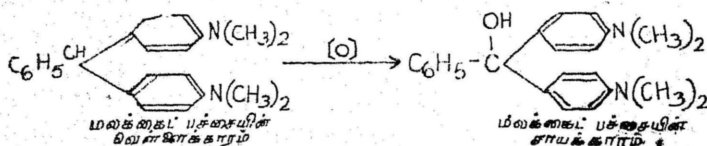
(i) *வெள்ளைசேர்மம் அல்லது வெள்ளைக்காரம்* (leuco-base)

ஒருமோல் பென்சால்டிஹைடு, இருமோல்கள் டைமெத்தில் அனிலீன், திடசின்க்குளோரைடு (அல்லது அடர் HCl) முதலிய மூன்றையும் 100°C ல் சூடுபடுத்திஞல் மலக்கைட் பச்சையின் வெள்ளைக்காரமான, டெட்ராமெத்தில் டையமீனே டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது. சின்க்குளோரை டானது நீரை இவ்வினையின் பொழுது நீக்குகிறது வெள்ளைக் காரம் படிகநிலையிலுள்ளது. நீரில் கரையாது.



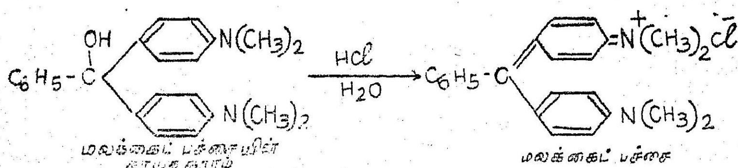
(ii) *மலக்கைட்பச்சையின் சாயக்காரம்*

மலக்கைட் பச்சையின் வெள்ளைக்காரத்தை லெட்பர் ஆக்சைடு PbO_2, ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலம் கலந்த கலவையால் 0—5°Cல் ஆக்சினேற்றம் செய்தால் அதைச் சார்ந்த கார்பினுல் கிடைக்கிறது. இதுவே சாயக்காரமாகும். இது நீரில் கரையாது.



(iii) *மலக்கைட் பச்சை சாயம் :*

சாயக்காரத்தை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தில் கரைத்துப் பின் சூடுபடுத்தினால் நீர் நீக்கப்பட்டு அழுத்தமான சாயம் விளைகிறது. வியாபாரத்தில் பயன்படுத்துவது ஆக்சலேட்டு வாகும். உடன்இசைவே நிறத்திற்கு காரணமாக விருக்கலாமென கருதப்படுகிறது.



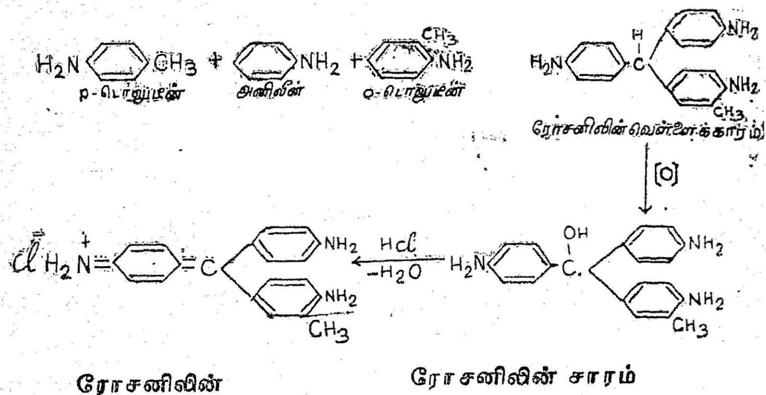
மலக்கைட் பச்சை பட்டு, ரோமம், சணல் முதலியவைகளை நேராக சாயமேற்றுகிறது. அது ஒரு கார சாயமாதலால் பருத்தியை நிறம் ஊன்றியான டானிக் அமிலத்தில் நனைத்த பிறகே சாயமேற்றலாம். தோல், தாள், எண்ணெய், ரேயான் முதலியவைகளை சாயமேற்றப் பயன்படுகிறது. மலக்கைட் பச்சை ஒரு பூச்சி நாசினியாகும்.

38 — 4 (b) — *ரோசனிலின்*

இதன் வேறு பெயர்கள் மஜெண்டா, ஃபக்சின் முதலியவைகளாகும். மிகவும் பழமையான சாயங்களில் ஒன்று.

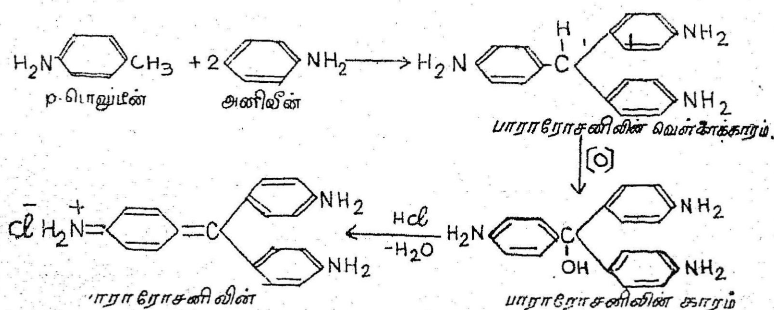
அனிலீன், O — டொலுடீன், P — டொலுடீன் முதலிய மூன்றையும் சமமூலக் கூறு விகிதத்தில் எடுத்துக்கொண்டு நைட்ரோ பென்சீனால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ரோசனிலின் கிடைக்கிறது. இரும்புத்தூளும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவை வினைவேகமாற்றியாக பயன்படுகிறது. ரோசனிலின் பள பளப்பான பச்சை நிறமுடையது. படிகமாகவுள்ளது. நீரில் கரைந்து அழுத்தமான சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. நீர் கரைசலின் வழியாக சல்ஃபர்டை ஆக்சைடுவை செலுத்தினால் நிறமற்ற வெள்ளைக்காரமாக (leucobase) மாறுகிறது. இதுவே ஆல்டிஹைடுவை கண்டு பிடிக்க உதவும் ஷிஃப்வினைபொருளாகும். (Schiffs reagent) ரோசனிலின் சாயத்தால் பட்டையும், ரோமத்தையும் நேராக தோய்க்கலாம். பருத்தி ஆடையை நிறம் ஊன்றியான டானிக் அமிலத்தில் முதலில் நனைத்து பிறகு சாயமேற்றலாம். பள

பளப்பான சிவப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. ஆகாரவகைகளை சாயமேற்றவும் பயன்படுகிறது.



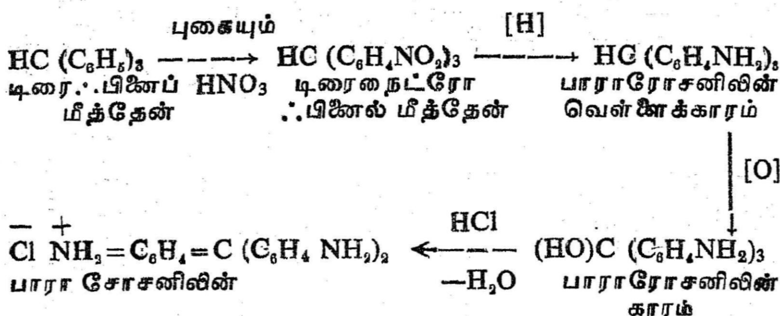
38 — 4 (c) — பாராரோசனிலின்

(i) ஒருமோல் P-டொலுடீன், இருமோல்கள் அனிலீன் முதலியவைகளை நைட்ரோ பென்சீனால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பாராரோசனிலீன் விளைகிறது. ரோசனிலீன் போன்று பாராரோசனிலின் உப்புக்கள் சுடுநீரில் கரைகின்றன. பட்டையும் ரோமத்தையும் சாயமுறச்செய்கிறது.

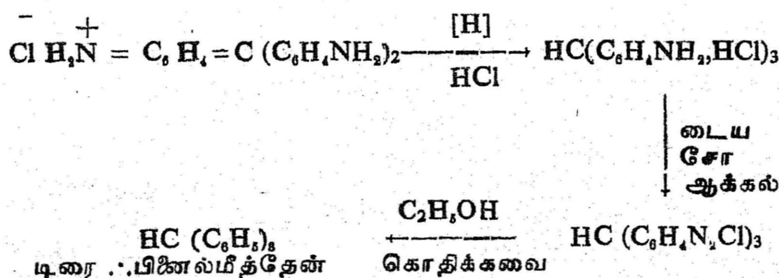


(ii) பாராரோசனிலினை டிரை.:.பினைல் மீதேனிலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு கிடைக்கப்பெறலாம்; டிரை.:.பினைல் மித்தேன் புகையும் நைட்ரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிந்து டிரைநைட்ரோ .:.பினைல் மீத்தேனைக் கொடுக்கிறது. இதை ஒடுக்கினால் பாராரோசனிலின் வெள்ளைக் காரம் கிடைக்கிறது. வெள்ளைக்

காரத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பாராரோசனிலின் காரம் கிடைக்கும். இக்காரத்தை ஹைரட்ஜன் குளோரைடு வுடன் வினைபுரிவித்தால் நீர் நீக்கப்பட்டு பாராரோசனிலின் கிடைக்கிறது.



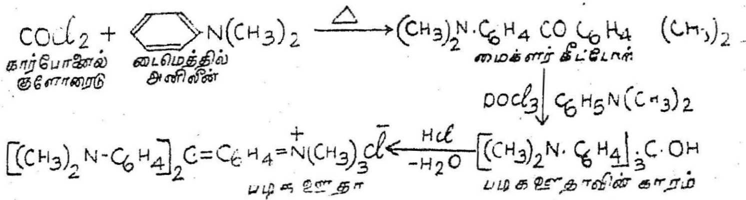
பாராரோசனிலினை முதலில் ஒடுக்கிப்பின் டையசோ ஆக்கி எத்தனலுடன் கொதிக்க வைத்தால் டிரை.ஃபினைல் மீத்தேன் கிடைக்கிறது.



38 – 4 (d) — *படிக ஊதா*

ஹெக்சாமெத்தில் பாராரோசனிலின் சேர்மத்தை படிக ஊதா (crystal violet) என்றழைப்பார். பாராரோசனிலினில் ஆறு மெத்தில் தொகுதிகள் பதிலீடு செய்யப்படுவதால் பாராரோசனிலினின் சிவப்பு நிறம் ஊதாவாக மாறுகிறது. பெரிய படிகங்களாக விருப்பதால் படிக ஊதா என்ற பெயர் வந்தது. இதனல் ரோமத்தை நேராக சாயமேற்றலாம். பருத்தித்துணியை நிறம் ஊன்றியான டானிக் அமிலத்தின் உதவியால் சாயமேற்றலாம். நிறம் சூரிய ஒளியில் மறையும் தன்மையது.

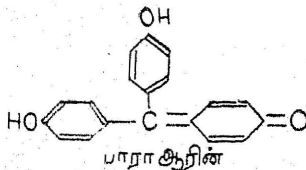
டைமெத்தில் அனிலீன் கார்போனைல் குளோரைடுவுடன் சூடுபடுத்தி வினைபுரியச் செய்தால் மைக்ளர் கீட்டோன் (Michler's ketone) என்ற டெட்ராமெத்தில் டையமீனோ பென்சோ..பினோன் கிடைக்கிறது. இக்கீட்டோனை டைமெத்தில் அனிலீனுடன் பாஸ்பரஸ் ஆக்சிகுளோரைடு முன்னிலையில் சுருக்கு வினையில் ஈடுபடுத்தினால் படிகஊதா (crystal violet) கிடைக்கிறது.



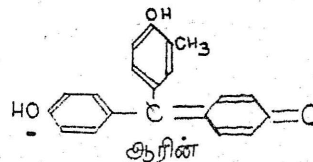
31 - 4 (e)-*பாரா ஆரின்*

பாரா ஆரினின் மாற்றுப்பெயர் பாராரோசாலிக் அமிலம் (para-rosolic acid) ஆகும். ஃபீனல், அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலம், ஆக்சாலிக் அமிலம் முதலிய மூன்றையும் சூடுபடுத்தினால் பாரா ஆரின் விளைகிறது. இதன் சோடியம் உப்பு நீரில் கரைகிறது. சிவப்பு நிறமானது காகிதச்சாயமாக பயன் படுகிறது. நிலை காட்டியாக பயன்படுகிறது.

ரோசனிலீனை டையசோ வாக்கிப் பின் நீரில் கொதிக்க வைத்தால் ஆரின் கிடைக்கிறது. இதன் மாற்றுப் பெயர் ரோசாலிக் அமிலம் (rosolic acid). இது சிவப்பு நிறத்தில் படிகமாகிறது. காகித சாயமாக பயன்படுகிறது.



பாரா ஆரின்

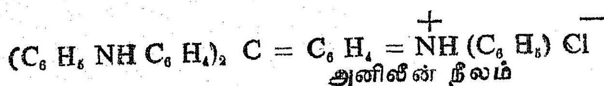


ஆரின்

வேறு சில டிரைஃபினைல் மீத்தேன் சாயங்கள்

(i) *அனிலீன் நீலம்* (Aniline blue) என்பது டிரைஃபினைல் பாராரோசனிலீன் ஆகும். பாராரோசனிலீன் காரத்தை அதிக

அளவு அனிலீனுடனும் மிகச் சிறிய அளவு பென்சாயிக் அல்லது அசெட்டிக் அமிலத்துடனும் 180°-ல் சூடு படுத்தினால் அனிலீன் நீலம் கிடைக்கிறது.



$$(C_6H_5NHC_6H_4)_2C = C_6H_4 = \overset{+}{N}H(C_6H_5)\overset{-}{Cl}$$

அனிலீன் நீலம்

இது நீரில் குறைவாக கரையும். ஆல்கஹாலில் சுலபமாக கரையும் உரோமத்திற்கு சாயமாக பயன் படுகிறது.

(ii) *மெத்தில் ஊதா* (Methyl violet) டெட்ராமெத்தில் பாராரோசனிலீன், பென்ட்டா மெத்தில் பாராரோசலீன் என்ற இரு சேர்மங்களின் கலவையே மெத்தில் ஊதா வாகும், ரோசனிலீனை மெத்தில் ஏற்றம் செய்து மெத்தில் ஊதா கிடைக்கிறது. டைமெத்தில் அனிலீனை காப்பர் ஃசல்ஃபேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தாலும் மெத்தில் ஊதா விளைகிறது. டைப் அடிக்கும் இயந்திரங்களின் ரிப்பனை சாயமேற்றவும், ஊதா நிறமாக எழுதும் பென்சில் தயாரிக்கவும் மிக அதிகமாக பயன் படுகிறது. *ஜென்டியன் ஊதா* (Gentian violet) என்று காயங்களின் நச்சுக்கொல்லியாகக் (antiseptic) பயன்படும் மருந்து மெத்தில் ஊதாவும், படிக ஊதாவும் கலந்த கலவையாகும்.

வினாக்கள்

1. டிரை ஃபினைல் மீத்தேன் சாயங்கள் என்பவை யாவை? ஏதாவது இரண்டினைப் பற்றி விவரி.

2. வண்ணத்தையும், சேர்மங்களின் உள்ளமைப்மையும் இணைத்து ஒரு கட்டுரை வரைக.

3 சல்ஃபனிலிக் அமிலத்திலிருந்து மெத்தில் ஆரஞ்சு தயாரிப்பது எப்படி ?

4. குறிப்பு எழுதுக :-

(a) வண்ண மூலம் (chromogen) (b) நிறம் ஊன்றி (c) வாட் சாயம் (d) நேர்தோய்த்தல் சாயம் (substanitive dye) (e) நிறப்பெருக்கி (auxochrome) (f) நிறம் தாங்கி (chromophore).

5. அமில சாயங்களுக்கும் கார சாயங்களுக்கு முள்ள வேறுபாட்டினை விளக்குக.

39. அல்க்கலாய்டுகள்

(Alkaloids)

39 - 1 *அறிமுகம்*

அல்க்கலாய்டு என்றால் காரத்தைப் போன்று (alkali-like) எனப்பிரிவுகள் தாவரத்திலிருந்து கிடைக்கும் மருந்து வகை காரங்களையும் இப் பெயர்கொண்டு அழைப்பது வழக்கத்திலிருந்து வருகிறது. இவை பெரும் பாலும் அமீன்கள், ஐன் (ine) என்று முடிவு பெற்றிருக்கின்றன. முற்காலத்தில் இயற்கையாக தாவரங்களிலிருந்து அல்க்காலாய்டு கிடைக்கப்பெற்றாலும், தற்காலத்து செயற்கையாக தொகுக்கப்படும் அல்க்கலாய்டுகளும் உள. அல்க்கலாய்டுகள் பெரும்பாலும் பிரிடீன், குயினோலின், ஐசோகுயினோலின் முதலியவைகளின் வழிப்பொருள்களாகும். ஹைகிரீன் (hygrine) என்பது ஒரு விதிவிலக்கு, இது ஒரு பிர்ரோலிடின் வழிப்பொருளாகும் தற்பொழுது சுமார் 2500 அல்க்கலாய்டுகள் உள.

அல்க்கலாய்டுகள் பெரும்பாலும் பூக்கும் இரட்டை விதைச் (dicotyledon) செடிகளில் தான் கிடைக்கின்றது, ஒன்றை விதைச் (Monocoty leadon) செடிகளில் பெரும்பாலும் கிடைப்பதில்லை. சில அல்க்கலாய்டுகள் காளானில் (fungi) கூட கிடைக்கின்றன. அல்க்கலாய்டு தனியாக கிடைப்பதில்லை. அதே செடியில் ஒத்த பண்புள்ள பல அல்க்கலாய்டுகள் கிடைக்கின்றன. கஞ்சா (opium) செடியிலிருந்து சுமார் 20 அல்க்கலாய்டுகள் பிரித்தெடுக்கப் பட்டிருக்கின்றன. எடுத்துக் காட்டாக குயினைன் (quinine) என்ற அல்க்கலாய்டு ஒருவித மரப் பட்டையிலிருந்து எடுக்கப் படுகிறது, பிப்பரின் (piperine) என்ற அல்க்கலாய்டு மிளகு பழத்திலிருந்தும் செடியின் தண்டிலிருந்தும் எடுக்கப்படுகிறது. ஒரு செடியிலிருந்து கிடைக்கும் அல்க்கலாய்டுவின் அளவு செடியின் வயது,பூகோள ரீதி, பருவகாலம் முதலியவை

களைச் சார்ந்தது. அல்க்கலாய்டுகள் பெரும்பாலும் டானிக் அமில உப்பாகவும், மாலிக் அமில உப்பாகவும். சிட்ரிக் அமில உப்பாகவும், ஆக்சாலிக் அமில உப்பாகவும், லாக்டிக் அமில உப்பாகவும், அசெடிக் அமில உப்பாகவும் கிடைக்கின்றன.

39-1 (a) *அல்க்கலாய்டுவின் பண்புகள்*

அல்க்கலாய்டுவில் கார்பன், ஹைட்ரஜன், நைட்ரஜன் முதலிய தனிமங்கள் உள. சில வற்றில் ஆக்சிஜனும் காணப் படுகிறது. காட்டாக கொனீன் (coniine) நிக்கோடின் (Licotine) முதலியவைகளில் ஆக்சிஜன் இல்லை. பிப்பரின் (piperine) என்ற அல்க்கலாய்டுவில் ஆக்சிஜன் உண்டு. அல்க்கலாய்டுகள் எளிதில் ஆவியாகா படிகத் தன்மையுள்ளவை, நிறமற்றவை நிக் கோடின், கொனீன் என்ற இரு அல்க்கலாய்டுகளும் நீர்மங்கள், நீரில் கரைபவை. மற்ற அல்க்கலாய்டுகள் நீரில் கரையாதவை. பென்சீன், ஈதர், குளோரோ ஃபர்ம், எத்தனுல், கார்பன்டெட் ராகுளோரைடு போன்ற நடுநிலை கரிம கரைப்பான்களில் அல்க்கலாய்டுகள் கரைகின்றன. செடிகளிலிருந்து நீர்த்த ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்தின் உதவியாலும், நீர்த்த சல்க் பூரிக். அமிலத்தின் உதவியாலும் முறையே ஹைட்ரோகுளோ ரைடு வாகவும் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டுவாகவும் மாற்றி சாறு இறக்கலாம் டானிக் அமிலம், பிக்ரிக் பாஸ்போ டங்க்டிக் அமி லம் முதலியவைகளும் அல்க்கலாய்வுடன் சேர்ந்து வீழ்ப்படி வான உப்புக்களைக் கொடுக்கின்றன. அல்க்கலாய்டுகள் பெரும் பாலும் கசப்பு யுள்ளவை. ஆனுல் பிப்பரின் போன்ற அல்க்க லாய்டுகள் ருசியற்றவை, நிக்கோடினையும், கொனீனையும் தவிர மற்ற அல்க்கலாய்டுகள் மணமற்றவை. நிக்கோடினும் கொனீ னும் நெடியேறும் மணமுடையவை.

இயற்கையாக கிடைக்கும் அல்க்கலாய்டுகளில் பெரும்பா லானவை இடது பக்கம் ஒளிச்சுழற்றும் தன்மையுள்ளவை. கொனீன் போன்ற மிகச்சில அல்க்கலாய்டுகள் ஒளியை வலப்பக்கம் சுழற்றுபவை (dextro- rotatory), சுழிமாய் கலவை (recemic mixture) அல்க்கலாய்டுகளை பிரிக்க d-டார்ட் டாரிக் அமிலம் பயன் படுத்தப்படுகிறது. சுழிமாய்க் கலவை அமிலங்களைப் பிரிக்க குயினைன் (quinine), புருசைன் (brucine) போன்ற அல்க்கலாய்டுகள் பயன்படுகின்றன. சில அல்க்க லாய்டுகள் விஷத்தன்மையுடையவை. மிக நுண்ணிய அளவில் மருந்தாக பயன்படுகிறது.

39-1 (b) அல்க்கலாய்டுவை பிரித்தெடுத்தல் (Isolation)

அல்க்கலாய்டுகளைக் கொண்ட செடிகள் முதலில் தூளாக்கப்படுகின்றன சில அல்க்கலாய்டுகளை நேராக கரிம கரப்பான்களால் சாறு இறக்கலாம். செடித்தூளை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் வினை புரிந்த பிறகே சில அல்க்கலாய்டுகள் தனியாக பிரிகின்றன. பிசின்களையும் வண்ணப் பொருள்களையும் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து நீக்கலாம். அல்லது மரக்கரியின் உதவியால் பரப்புக் கவர்ச்சியால் நீக்கலாம். தனியாக பிரிந்த அல்க்கலாய்டுவை தூய்மையாக்க நீர்த்த ஹைட்ரோ குளோரிக் அல்லது ஃசல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரிவித்தால் நீரில் கரையும் உப்பாக மாறுகிறது. இதை வடிகட்டிப் பிரித்து, வடிநீருடன் காரத்தைச்சேர்த்து நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் அல்க்கலாய்டு பிரிகிறது. நீராவியால் காய்ச்சி வடிக்காமலேயே சிலவற்றை நேராக கரிம கரைப்பான்கள் உதவியால் சாறு இரக்கலாம்.

39- 1 (C) - அல்க்கலாய்டுகளின் வகைகள்

அல்க்கலாய்டுகளை வெவ்வெறு வகைகளாக பிரிக்கலாம். அவைகளின் முக்கிய வகையீடு கீழே கொடுக்கப் பட்டுள்ளது

(i) ஹைட்ராக்சி ஃபினைல் அல்க்கைல் அமீன் அல்க்கலாய்டுவும், ஃபினைல் ஹைட்ராக்சி அல்க்கைல மீன் அல்க்கலாய்டுவும். எடுத்துக்காட்டு :- அட்ரினலின் (adrenaline) எஃபிட்ரின் (Ephedrine) முதலியன.

(ii) பிரிடீன் அல்க்கலாய்டுகள் :-

நிக்கோடின், பிப்பரின் (piperine), கொனைன் முதலியவை

(iii) பிர்ரோலிடீன் அல்க்கலாய்டுகள் :-

ஹைக்ரீன் (hygrine), ஸ்டாகிட்ரீன் (Stachydrine) முதலியன.

(iv) ட்ரொப்பேன் (Tropane). அல்க்கலாய்டுகள் கொக்கையின், அட்ரோபீன் (atropine) முதலியன.

(v) குயினோலின் (Quinoline) அலக்கலாய்டுகள்

குயினைன் (Quinine), சிங்கோனைன் (cinchonine) முதலியன.

(vi) ஐசோகுயினோலின் அல்க்கலாய்டுகள் :-

நார்க்கோடின் (Narcotine), பாப்பாவரைன் (papaverine) முதலியன.

(vii) ஃபினுந்த்ரீன் (phenanthrene) அலக்கலாய்டுகள் :—

ஃமார்ஃபீன் (morphine), கோடைன் (codeine) முதலியன.

37—1 (d) அல்க்கலாய்டுகளின் வண்ணச் சோதனைகள்

(i) ஆரிக்குளோரைடு, $AuCl_3$,வும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலமும் சேர்ந்த கலவையுடன் $BH\,AuCl_4$, என்ற வாய்பாடுடைய மஞ்சள் நிற படிக வீழ்படிவைக் கொடுக்கிறது. β-என்பது அலக்கலாய்டு மூலக்கூறுவைக் காட்டுகிறது. பிளாட்டினிக் குளோரைடுவுடனும் இம்மாதிரி வீழ்படிவு கிடைக்கிறது. இவைகளின் உருகுநிலை அந்தந்த அல்க்கலாய்டுவை சார்ந்ததால் அல்க்கலாய்டுகளை கண்டுபிடிக்க இந்த வழிப் பொருளை பயன்படுத்துகிருர்கள்.

(ii) மேயர் விணைப்பொருளின் (Mayer's reagent) வண்ணச் சோதனை :—

மெர்குரிக் அயோடைடுவை பொட்டாசியம் அயோடைடு கரைசலில் கரைத்துக்கிடைப்பது இவ்விணைப்பொருள். ஸ்டிரிக்னீன் போன்ற அல்க்கலாய்டுகள் இவ்விணைபொருளுடன் வெள்ளை அல்லது வெளிர் மஞ்சள் வீழ்படிவைக் கொடுக்கின்றன. இலட்சம்பாகம் நீரில் ஒரு பாகம் அல்க்கலாய்டு இருந்தாலும் இச்சோதனையால் கண்டறியலாம்.

(iii) வாக்னர் (wagner) விணைப்பொருளின் சோதனை :—

அயோடினை பொட்டாசியம் அயோடைடுவில் கரைத்த மிகநீர்த்த கரைசலை இப்பெயர் கொண்டு அழைக்கிருர்கள். அனேக அல்க்கலாய்டுகள் இவ்விணை பொருளுடன் பழுப்பு நிறத்தைக் கொடுக்கின்றன.

(vi) டிராகன்டார்ஃப்விணைபொருளி (Dragendorff's reagent)ன் சோதனை :— பொட்டாசியம் — பிஸ்மத் — அயோடைடு கரைசல் இப்பெயரால் அழைக்கப்படுகிறது. அல்க்கலாய்டுகள் இக்கரைசலுடன் ஆரஞ்சு நிறபடிக வீழ்படிவை கொடுக்கின்றன.

(v) மற்றவிணைபொருள்கள் :— பாஸ்போடங்க்ஸ்டிக் அமிலத்தை ஷீப்லர் விணைபொருள்கள் என்றும் (Scheibler's reagent), சிறிது HNO_3 கலந்த அடர் H_2SO_4 அமிலத்தை எர்ட்மன் விணைபொருள் (Erdmann's reagent) என்றும். 1% அமோனியம் மாலிப்டேட்டை அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்த

கரைசலை ஃபுரோஹெட் வினைபொருள் (Froehde's reagent) என்றும், சோடியம் மெட்டா வானடேட்டை (sodium meta vanadate) அடர் சல்ஃபூரிக் அமிலத்தில் கரைத்த கரைசலை மாண்டலின் வினைபொருள் (Mandelin's reagent)என்றும் கூறுவர். இவை ஒவ்வொன்றும் அல்க்கலாய்டுகளுடன் தனக்கே உரித்தான வண்ணத்தையோ, வண்ண வீழ்படிவையோ கொடுக்கின்றன.

39—1 (e). *அல்க்கலாய்டுகளின் உள்ளமைப்பை நிர்ணயிக்க பயன்படும் முறைகள்*

அல்க்கலாய்டுவை தூய்மையாக்கிப்பின் பண்பறி, அளவறி பகுப்பு முறையால் விகிதவாய்பாடு (empirical formula)அறிந்து கொள்ளப்படுகிறது. பிறகு மூலக்கூறெடையை அறிவதன் மூலம் மூலக் கூறுவாய்பாடு கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. ஒளிச் சுழற்றும் தன்மையும் கணக்கிடப்படுகிறது. பிறகு கீழ்க்கண்ட வினைகளுக்குட்படுத்தப்படுகிறது.

(i) ஆக்சிஜன் ஏற்றம் (ii) திண்ம பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்குதல் (iii) சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தல் (vi) ×—கதிர் ஆய்வுக்கும், நிறமாலை ஆய்வுக் கும் உட்படுத்தல் (v) அடைபடாமையை கண்டறிதல் (vi) நைட்ரஜனின் அமைப்புத்தன்மையை அறிதல் (vii) ஆக்சிஜ னின் அமைப்புத்தன்மையை அறிதல்.

(viii) தொகுப்பு

(i) *ஆக்சிஜன் ஏற்றம்*

மூன்றுவித ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு அல்க்கலாய்டுகள் உட் படுத்தப்படுகின்றன— வீரியமற்ற ஆக்சிஜனேற்றம், சாதாரண ஆக்சிஜனேற்றம், வீரியமுள்ள ஆக்சிஜனேற்றம். வீரியமற்ற ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு பயன்படும் கரணிகளாவன; ஓசோன், ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடு, அயோடினின் எத்தனால்கரைசல், காரபொட்டாசியம் ஃபெர்ரிசயனைடு கரைசல்.

சாதாரண ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு பயன்படும் கரணி களாவன : அமிலபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல், கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல்; குரோமியம் டிரை ஆக்சைடுவின் அசெட்டிக் அமில கரைசல் வீரிய ஆக்சிஜனேற்றத்திற்கு பயன்படும் கரணிகளாவன:- பொட்டா சியம் டைகுரோமேட்டு - சல்ஃபூரிக் அமிலகரைசல், குரோமி

யம் டிரை ஆக்சைடு — ஃசல்ஃபூரிக் அமில கரைசல். அடர் நைட்ரிக் அமிலம், மாங்கனீசுடை ஆக்சைடு — சல்ஃபூரிக் அமில கரைசல்.

வெவ்வேறு வகையான ஆக்சினேற்றும் கரணிகள் வெவ்வேறு விதமான வினைபொருள்களைத் தருகின்றன. இவ்வினைபொருள்களிலிருந்து அமைப்பை கண்டு பிடித்தல்வேண்டும்.

(ii) *திண்ம பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்குதல்*

திண்ம பொட்டாசிம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்குவதால் அல்க்கலாய்டுவின் சேர்மவளையம் உடைபட்டு சிறு சிறு மூலக்கூறுகள் வினைபொருளாக கிடைக்கின்றன. இவைகளின் அமைப்புகளை சுலபமாக அறியலாம். இவ்வமைப்புகளிலிருந்து எடுத்துக்கொண்ட அல்க்கலாய்டுவின் அமைப்பு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.

(iii) *சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தல்*

சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தால் அல்க்கலாய்டுவின் ஆக்சிஜன் நீக்கப்பட்டு (ii)ல் ஏற்படுவது போல் சிறு சிறு மூலக்கூறுகள் விளைகின்றன.

(iv) X — *கதிர் ஆய்வும், நிறமாலை ஆய்வும்*

வேதிப்பகுப்பு முறையின் உதவியில்லாமலேயே சேர்மங்களின் உள்ளமைப்பை கண்டுபிடிக்கிறார்கள். தெலிபோகைன் (Thelepogine), $C_{20}H_{31}ON$, என்ற சேர்மத்தின் உள்ளமைப்பு X—கதிர் ஆய்வினாலேயே கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. வேதி முறையின் உதவியே நாடப்படவில்லை.

வினைத்தொகுதிகளை (functional group) ஆராயபுறச் சிவப்பு நிறமாலையும், அமைப்பையறிய புறஊதா நிறமாலையும், மாற்று அமைப்புகளை ஆராய்ந்து சரியான அமைப்பை கண்டு பிடிக்க X-கதிர்நிற மாலையும், கருவின் (வளையத்தின்) தன்மையை அறிய நிறைநிரல் வரை (mass spectrograph)யும், தொகுதிகளை கண்டுபிடிக்க கருகாந்த உடனிசைவு நிரல்மாலை (Nuclear magnetic resonance)யும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

(v) *அடைபடாமையை (unsaturation) கண்டறிதல்:*

அடைபடாமை பெரும்பாலும் ஹைட்ரஜனேற்றத்தால் கண்டுபிடிக்கப்படுகிறது. வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினால் அல்க்கலாய்டு சில சமயங்களில் சிதைகிறது

இதைத்தடுக்க வீரியமற்ற ஒடுக்கும் கரணிகள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன. அவைகளாவன :— லித்தியம், அலுமினியம் ஹைட்ரைடும் சோடியம் போரோஹைட்ரைடும் ஆகும். சிதையாமலிருந்தால் சோடியம் ரசக்கலவை, சோடியமும் எத்தனுலும் சேர்ந்த கலவை, டின்-ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலகலவை, ஹைட்ரயாடிக் அமிலம் முதலியவைகளை ஒடுக்கியாக பயன்படுத்தலாம்.

புரோமினின் கூட்டு வினையாலும், ஹாலஜன் அமிலங்களின் கூட்டு வினையாலும், நீர்த்த பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசல் வினைபுரிந்து ஹைட்ராக்சில் தொகுதியை புகுத்துவதாலும், அல்க்கலாய்டுவிலுள்ள அடைபடாமையை கண்டறியலாம்.

(vi) *நைட்ரஜனின் அமைப்புத்தன்மையை அறிதல் :*

(அ) *மூவிணை நைட்ரஜன் :* அல்க்கலாய்டுவானது அசெட்டிக் அமில நீரிலி, மெத்தில் அயோடைடு, நைட்ரஸ் அமிலம் முதலியவைகளுடன் வினைபுரியாவிடில் நைட்ரஜன் மூவிணை நைட்ரஜனாக விருக்கலாம். 30% ஹைட்ரஜன் பர்ஆக்சைடுவுடன் அமீன் ஆக்சைடு சேர்மத்தைக் கொடுத்தாலும் மூவிணை நைட்ரஜனாகவே இருக்கவேண்டும்.

(ஆ) *நைட்ரஜனுடன் இணைந்திருக்கும் அல்க்கைல் தொகுதிகள்*

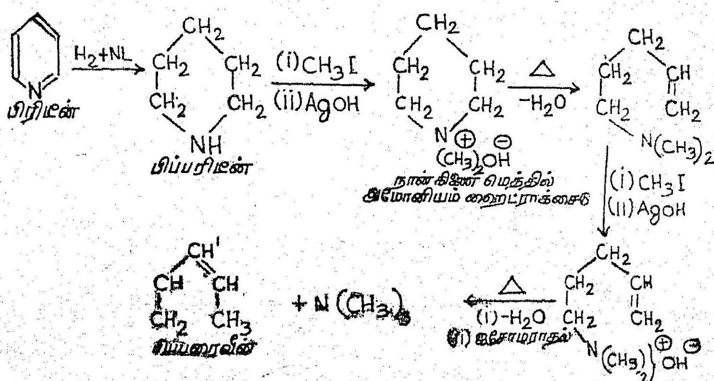
அல்க்கலாய்டுவை நீரியபொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்து நைட்ரஜனுடன் இணைந்திருக்கும் அல்க்கைல் தொகுதிகளின் எண்ணிக்கையை கண்டறியலாம். ஒருமெத்தில் தொகுதி இணைந்திருந்தால் மெத்தில் அமீனும், இருமெத்தில் தொகுதிகள் இணைந்திருந்தால் டைமெத்தில் அமீனும், மூன்று மெத்தில் தொகுதிகள் இணைந்திருந்தால் டிரைமெத்தில் அமீனும் விளைகின்றன. அமீன்தொகுதியாக விருந்தால் அமோனியா விளைகிறது.

அல்க்கலாய்டுவை ஹைட்ரயோடிக அமிலத்துடன் 150-300°C ல் அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினால் N-மெத்தில் தொகுதிகள் மெத்தில் அயோடைடுவாக மாறி வெளி வருகின்றன. மெத்தில் அயோடைடுவின் மோல் அளவிலிருந்து எவ்வளவு N-மெத்தில் தொகுதிகள் உள வென்பதை கணக்கிடலாம். இம்முறைக்கு ஹெர்சிக் — மேயர் முறை (Herzig - Meyer method) எனப்பெயர்.

(இ) ஹாஃப்மனின் இறுதிநிலை மெத்தில் ஏற்றல் (Hoff'man's exhaustive methylation) முறை :

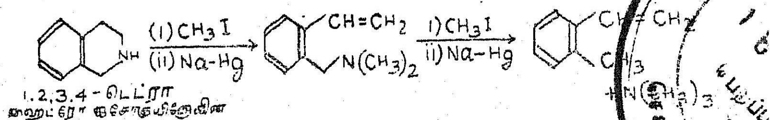
அல்க்கலாய்டு ஆய்வில் இது ஒரு முக்கிய முறையாகும். இம்முறையில் சேர்மத்தின் வளையம் (ring) உடைபட்டு, நைட்ரஜன் நீக்கப்பட்டு, கார்பன் எவ்வாறு பல்விதக்கண்ணி வளையத்தில் சேர்ந்திருக்கிறதென்பது காட்டப்படுகிறது.

பல்விதக் கண்ணிவளையம் அடைபடாமலிருந்தால் ஹைட்ரஜனேற்றத்தை முதலில் செய்ய வேண்டும். அடைபட்ட கண்ணி வளையம் நான்கிணை மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவாக மாற்றப்பட்டு சூடுபடுத்தப்படுகிறது. நைட்ரஜன் அணுவுக்கு β-இடத்திலுள்ள ஹைட்ரஜன் அணுவானது ஹைட்ராக்சி தொகுதியுடன் சேர்ந்து நீராகி நீக்கப்பட்டு வளையம் நைட்ரஜன் அணுவின் பக்கத்தில் உடைகிறது. விளைந்த சேர்மத்தை நான்கிணை மெத்தில் அமோனியம் ஹைட்ராக்சைடுவாக மாற்றிப்பின் சூடுபடுத்தினால் நீர்மூலக் கூறுவும் நைட்ரஜனும் நீக்கப்படுகின்றன. கடைசியாக விளைவது ஒன்று விட்டடையீனாகும். இறுதி நிலைமெத்தில் ஏற்றத்திற்கு மெத்தில் அயோடைடுவையும் ஹைட்ராக்சைடுவாக மாற்ற சில்வர்ஹைட்ராக்சைடுவையும் பயன் படுத்துவது வழக்கம். கீழேயுள்ள எடுத்துக் காட்டில் பிரிடீன்சேர்மம் பிப்பரைலீன் (piperylene) என்றடையீனை இறுதிநிலை மெத்தில் ஏற்றத்தால் கொடுக்கிறது.



இறுதிநிலை மெத்தில் ஏற்றத்தை β-இடத்தில் ஹைட்ரஜன் அணுவில்லாத காரத்துடன் பயன் படுத்தமுடியாது. அவ்

வாறுள்ள காரத்துடன் எம்டி நிலை இறக்கம் (Emde dygradation) பயன் படுத்தப்படுகிறது. எம்டி நிலை இறக்கத்தில் நான்கிணை அமோனியம் ஹாலைடு சோடியம் ரசக்கலவையால் நீரிய எத்தனால் கரைசலில் ஒடுக்கப்படுகிறது. நீர்ம அமோனியா கரைசலிலுள்ள சோடியத்தாலும் ஒடுக்கலாம். எம்டி நிலை இறக்கத்தைக் கீழே காண்க.



(vii) ஆக்சிஜனின் அமைப்புத் தன்மை

ஆக்சிஜனானது ஹைட்ராக்சி தொகுதியாகவும், கார்பாக்சி தொகுதியாகவும் ஆக்சோ தொகுதியாகவும் எஸ்டர், லாக்டம், அமைடு. லாக்டோன் தொகுதியாகவும், மெத்தாக்சி தொகுதியாகவும், மெத்திலீன் டை ஆக்சி தொகுதியாகவும் இருக்கலாம்.

(அ) ஹைட்ராக்சி தொகுதியை கண்டுபிடிக்க அல்க்கலாய்டுவை அசெட்டிக் நீரில், அல்லது அசெட்டைல் குளோரைடு அல்லது பென்சாயில் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்ய வேண்டும். வினைபுரிந்தால் ஹைட்ராக்சி தொகுதியிருப்பதாக பொருள். பிறகு எத்தகைத் தொகுதிகளென்பதை நிர்ணயிக்கவேண்டும். நிர்ணயித்த பிறகு ஆல்கஹால் தொகுதியா, ஃபினல் தொகுதியா வென்பதை சோதனை செய்து பார்க்க வேண்டும்.

ஆல்கஹால் தொகுதியாகவிருந்தால் சுலபமாக அடர்சல்ஃபூரிக் அமிலத்தாலாவது பாஸ்பரஸ் பென்டாக் சைடாலாவது நீரை அகற்றலாம். ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் தகுந்த மாற்றமேற்படும். ஃபீனலாகவிருந்தால் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் தகுந்த நிறத்தைக் கொடுக்கும். சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் அல்க்கலாய்டு கரையும். கார்பைன்டை ஆக்சைடுவை அதன் ஊடே செலுத்தினல் அல்க்கலாய்டு திருப்பிப்பெறப்படும்.

(ஆ) கார்பாக்சி தொகுதியையுடைய அல்க்கலாய்டு சோடியம் கார்பனேட்டு கரைசலிலாவது அமோனியாவிலாவது கரையும். ஆல்கஹாலுடன் எஸ்ட்டரைக் கொடுக்கும்.

(இ) ஆக்சோ தொகுதியுடைய அல்க்கலாய்டு ஆக்சைம், செமிகார்பசோன் ஃபினைல் ஹைட்ரோசன் முதலிய சேர்மங்களைக்கொடுக்கிறது.

(ஈ) எஸ்ட்டர், லாக்டோன், அமைடு முதலிய தொகுதிகளையுடைய அல்க்கலாய்டுவை நீராற் பகுத்தால் அமிலங்கள் கிடைக்கின்றன.

(2) *செய்சல் முறை* Zeisel method)

இம் முறையால் மெத்தாக்சி தொகுதியிருப்பதை கண்டு பிடிக்கலாம். அவைகளின் எண்ணிக்கையும் கண்டறியலாம். அல்க்கலாய்டு அடர் ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்துடன் அதன் கொதிநிலையான 126° ல் சூடுபடுத்தப் படுகிறது. மெத்தாக்சி தொகுதி மெத்தில் அயோடைடுவாக மாறுகிறது. மெத்தில் அயோடைடுவை சில்வர் நைட்ரேட்டுவின் எத்தனுல் கரைசலுடன் வினைபுரிவித்தால் சில்வர் அயோடைடு கிடைக்கிறது. சில்வர் அயோடைடுவின் நிறையிலிருந்து மெத்தாக்சி தொகுதியின் எண்ணிக்கை கணக்கிடப்படுகிறது.

(ஊ) மெத்தலீன் டைஆக்சி தெகுதி (— O - CH_2 - O-) அல்க்கலாய்டுவில் இருந்தால், அல்க்கலாய்டுவை சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடனுவது, ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடனுவது சூடுபடுத்தினுல் ஃபார்மால்டிஹைடு விளைகிறது.

(viii) *தொகுப்பு முறை*

மேற்கண்ட முறைகளால் அல்க்கலாய்டுவை ஆராய்ந்த பின்னர், அதையே தொகுத்துக் கிடைக்கப் பெற்ருல் அதன் உள்ளமைப்பு உறுதிப் படுத்தப்படும். அல்க்கலாய்டுவை தூய்மையாக அதிக அளவில் பெறுவதற்கும், தொகுப்பு முறை உதவுகிறது.

39- 2 - *பிரிடீன் அல்க்கலாய்டுகள்*

பிரிடீன் அல்க்கலாய்டுகளில் முக்கியவானவை (a) கொனீன் (Coninc) (b) பிப்பரின் (Piperine) (c) நிக்கோடின் (Nicotine) முதலியன.

39- 2 (a)—*கொனீன்*

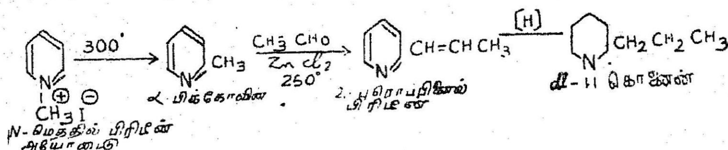
தொகுக்கப்பட்ட முதல் அல்க்கலாய்டு இதுவேயாகும், சாக்ரடீஸ் என்ற கிரேக்க நாட்டு தத்துவ ஞானிக்கு மரண தண்டனை இட்ட பிறகு (399 கி.மு.) ஹெம்லாக் எண்ணெ

(hemlock oil) யைக்கொடுத்து மரணதண்டனையை நிறைவேற்றினர். இது ஒரு நஞ்சு. இதிலிருக்கும் அல்க்கலாய்டு கொனீன். 0·2 கி உட்கொண்டாலே மரணமேற்படும். ஹெம்லாக விதைகளை பொடிசெய்து சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடித்துக் கிடைத்த வடிதிரவத்தை ஈதரால் சாறு இறக்கி கொனீனைப் பெறலாம். இது ஒரு எண்ணெய் கொதிநிலை 176° காற்றால் பழுப்பு நிறமாக மாற்றப் படுகிறது. நீரில் சிறிதளவு கரையும். எத்தில் ஆல்கஹாலில் சுலபமாக கரையும். நெடியேறும் மணமுடையது. எரியும் ருசியும் சுண்டெலி நாற்றத்தையு கொண்டது. இயற்கையில் கிடைக்கும் கொனீன் வலஞ்சுழற்றும் தன்மையது.

தொகுப்பு

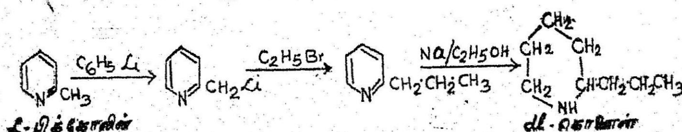
(i) *லேடன்பர்க் தொகுப்பு* (Ladenburg Synthesis)

பிரிடீனைமெத்தில் அயோடைடுவுடன் வினை புரிவித்தால் N-மெத்தில் பிரிடீன் அயோடைடு கிடைக்கிறது. N-மெத்தில் பிரிடீன் அயோடைடுவை சூடுபடுத்தினால் α-பிக்கோலின் (α - Picoline) விளைகிறது. α - பிக்கோலினை அசெட்டால்டிஹைடுவுடன் சின்க் குளோரைடு முன்னிலையில் சுருக்கு வினையில் ஈடுபடுத்தினால் α - புரொப்பினைல் பிரிடீன் கிடைக்கும். இதை சோடியமும் கொதிக்கும் ஆல்கஹாலும் கலந்த கலவையால் ஒடுக்கினால் கொனீன் விளைகிறது.



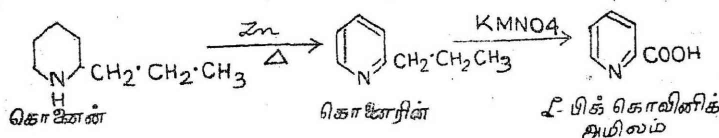
(ii) *பர்க்மன்* (Bergmann) *தொகுப்பு*

α-பிக்கோலினை ஃபினைல் லித்தியத்துடன் வினை புரிவித்தால் மெத்தில் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன், லித்தியத்தால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. இதை எத்தில் புரோமைடுவுடன் வினை புரிவித்தால் α-புரொப்பைல் பிரிடீன் விளைகிறது. α-புரோப்பைல் பிரிடீனை சோடியம் - எத்தில் ஆல்கஹால் கலவையால் ஒடுக்கினால் கொனீன் கிடைக்கிறது.

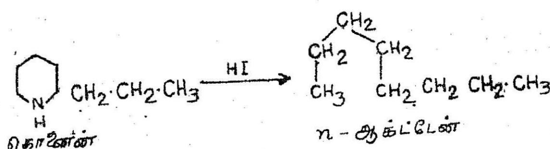


வினைகள்

(i) கொனைனை சின்க்தூளுடன் காய்ச்சி வடித்தால் கொனைரின் (conyrine) $C_8H_{11}N$ கிடைக்கிறது. கொனைரினை பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் α- பிக்கோலினிக் அமிலம் விளைகிறது. இதிலிருந்து கொனைன் மூலக்கூறுவில் பிரிடீன் கரு இருக்கின்றதென்றும், அதன் α-இடத்தில் பக்கத் தொடர்பு உள்ளதென்றும் தெளிவாகிறது.



(ii) கொனைரினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இரண்டு கார்பன் அணுக்கள் குறைவாகி α-பிக்கொலினிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. ஆகையால் பக்கத்தொடர் *n*-புரொப்பைல் அல்லது ஐசோபுரொப்பைலாக விருக்கவேண்டும். கொனைனை ஹைட்ரயாடிக் அமிலத்துடன் 300°C ல் அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினுல் *n*-ஆக்ட்டேன் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து பக்கத் தொடர் *n*-புரொப்பைல் என்று உறுதியாகிறது. ஐசோபுரொப்பைலாக விருந்தால் ஐசோ ஆக்ட்டேன் விளைந்திருக்கும்.



கொனைனின் உள்ளமைப்பு

பண்பறி, அளவறி பகுப்பு முறைகளிலிருந்து கொனைனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_8H_{17}N$ எனத்தெரிகிறது. மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள வினைகளிலிருந்தும் தொகுப்பு முறைகளிலிருந்தும் கொனைன் அல்க்கலாய்டு α-*n*-புரொப்பைல் பிப்பரிடீன் என்ற அமைப்பை பெற்றிருக்க வேண்டுமென்பது புலனுகிறது.

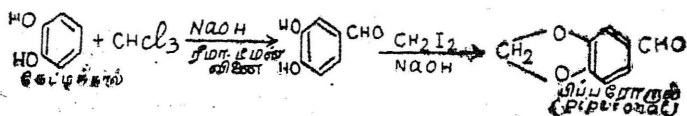
39-2 (b). *பிப்பரின்* (Piperine)

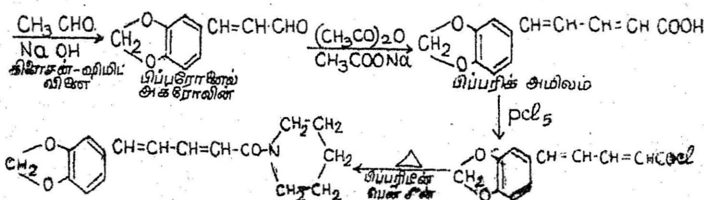
கருப்பு மிளகிலிருக்கும் முக்கிய அல்க்கலாய்டு பிப்பரின். மிளகை நன்ருக பொடி செய்து அப்பொடியை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சூடுபடுத்திப் பின் ஈதரால் சாறு இறக்கினுல் பிப்பரின் கிடைக்கிறது. பிப்பரின் ஒரு மாஞே கிளினிக் படிகதிண்மம். உருகு நிலை 128°C. நீரில் கரையாது சாவினசன் (chavicine) என்ற அதன்சிஸ்-ஐசோமரே அதன் காரத்திற்கு காரணம். மிகவும் குறைந்த வீரியமுள்ள ஒளி சுழற்றும் காரமாகும்.

தொகுப்பு

(i) *லேடன்பர்க் தொகு* (ladenburg synthesis)

கேட்டிக்காலை ரீமர்—டீமன் (Reimer - Tiemann) வினைக்குட் படுத்திப் பின்மெத்திலீன் அயோடைடுவுடன் வினைபுரிவித் தால் பிப்பரோனல் விளைகிறது. பிப்பரோனலை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு முன்னிலையில் அசெட்டால் டிஹைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்தால் (கிளைசன் — ஷிமிட்வினை) பிப்பரோனைல் அக்ரோலின் என்ற பொருள் விளைகிறது. இச்சேர்மத்தை அசெட்டிக் நீரிலியுடன் சோடியம் அசெட்டேட்டு முன்னிலை யில் வினைபுரிவித்தால் (பெர்கின் வினை) பிப்பரிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. பிப்பரிக் அமிலத்தை (piperic acid) பாஸ்பரஸ் பென்ட்டாகுளோரைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் பிப்பரிக் அமிலத்தின் அமிலகுளோரைடு கிடைக்கிறது. இக்குளோரை டுவை பென்சீன் கரைசலிலுள்ள பிப்பரிடீனுடன் சேர்த்து சூடு படுத்தினுல் பிப்பரின் விளைகிறது.





வினைகள்

(i) பிப்பரினை நீராற்பகுத்தால் பிப்பரிக் அமிலமும் பிப்பரிடீனும் கிடைக்கின்றன. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசல் நீராற்பகுக்க பயன்படுத்தப்படுகிறது.

$$C_{17}H_{19}O_3N + H_2O \xrightarrow{KOH} C_{12}H_{10}O_4 + C_5H_{11}N$$

பிப்பரின் — பிப்பரிக் அமிலம் — பிப்பரிடீன்

இவ்வினையிலிருந்து பிப்பரின் அல்க்கலாய்டு பிப்பரிக் அமிலத்தின் பிப்பரிடீன் அமைடு என்று தெளிவாகிறது. பிப்பரிடீனின் அமைப்பு தெரியும். பிப்பரிக் அமிலத்தின் அமைப்பு கீழ்க்கண்டவாறு கண்டு பிடிக்கப்படுகிறது :—

(அ) பிப்பரிக் அமிலத்தை மெதுவாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பிப்பரோனலும் டார்ட்டாரிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. சிறிதளவு பிப்பரோனல் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து பிப்பரோனிலிக் அமிலத்தையும் (piperonylic acid) கொடுக்கிறது.

$$CH_2O_2C_6H_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\cdot COOH \xrightarrow{[O]} CH_2O_2C_6H_3\text{-}COOH + \begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix}$$

பிப்பரிக் அமிலம் — பிப்பரோனிலிக் அமிலம் — டார்ட்டாரிக் அமிலம்

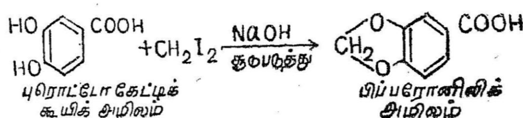
பண்பறி அளவறி சோதனைகளின்படி பிப்பரிக் அமிலத்தில் ஒரு கார்பாக்சி தொகுதியும் இரு இரட்டை பிணைப்புகளும் உளவெனத் தெரிகிறது. இதுமேற்கண்ட வினையின்படி உறுதியாகிறது.

(ஆ) பிப்பரோனிலிக் அமிலத்தை ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத்துடன் 200°C ல் அதிக அழுத்தத்தில் சூடுபடுத்தினால் புரொட்டோ கேட்டிக்கூயிக் அமிலமும் (protocatechuic acid) ஃபார்மால்டிஹைடுவும் கிடைக்கின்றன. இதிலிருந்து

$$CH_2O_2C_6H_3\text{-}COOH + H_2O \xrightarrow{HCl} (HO)_2C_6H_3\text{-}COOH + H\cdot CHO$$

புரொட்டோ கேட்டிக்கூயிக் அமிலம்

பிப்பரோனிலிக் அமிலத்தின் அமைப்பு தெளிவாகிறது. பிப்பரோனிலிக் அமிலத்தின் அமைப்பு கீழுள்ள தொகுப்பு முறையாலும் நிலைநாட்டப்பட்டது. தொகுப்பு கீழ் வருமாறு:—



பிப்பரினின் உள்ளமைப்பு

பண்பறி அளவறி பகுப்பு முறைகளிலிருந்து பிப்பரினின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{17}H_{19}O_3N$ என்பது தெரியவருகிறது. மேலே கூறப்பட்ட விளைகளிலிருந்தும், தொகுப்பிலிருந்தும் பிப்பரினின் உள்ளமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.

39 — 2 (c)—**நிக்கோடின்**

இது ஒரு புகையிலை அல்க்கலாய்டு. இயற்கையில் இடம் சுழற்றும் ஐசோமராக கிடைக்கிறது. ஃபிரெஞ்சு நாட்டில் முதன் முதலில் புகையிலையை புகுத்தியவர் ஜெ. நிகோட் (g. Nicot) என்பவராவர். அவரது பெயரின் ஞாபகார்த்தமாக நிக்கோடின் என்ற பெயரை இந்த அல்க்கலாய்டுக்கு சூட்டியிருக்கிறார்கள். புகையிலையில் நிக்கோடினைத் தவிர வேறு சில அல்க்கலாய்டுகளும் கிடைக்கின்றன. காம்பு, வேர், பூ. இலை முதலியவைகளின் இந்த அல்க்கலாய்டு இருக்கிறது. முத்தின விதையில் இல்லை. இது ஒரு நிறமற்ற எண்ணெய். கொதிநிலை 247°C. காற்றுபட்டால் கருப்பாக மாறுகிறது. நீராவியால் ஆவியாகிறது. நீர், ஆல்கஹால், ஈதர் முதலிய கரைப்பான்களில் சுலபமாக கரையும். எரியும் ருசியுடையது. நாற்றமுடையது. 40 மி. கி. நிக்கோடினை உட்கொண்டாலே மரணத்தைக் கொடுக்கும். இடம் சுழற்றும் தன்மையுடையது. $[\alpha]$ = — 166°C. *l*-ஐசோமர், d-ஐசோமரை விட நஞ்சுத் தன்மை அதிகமானது. நிக்கோடின் இரத்தக் குழாய்களை சுருக்குகிறது. சிறு குடலையும் சுறுக்கும் தன்மையது நரம்பை தூண்டும் சக்தி உண்டு.

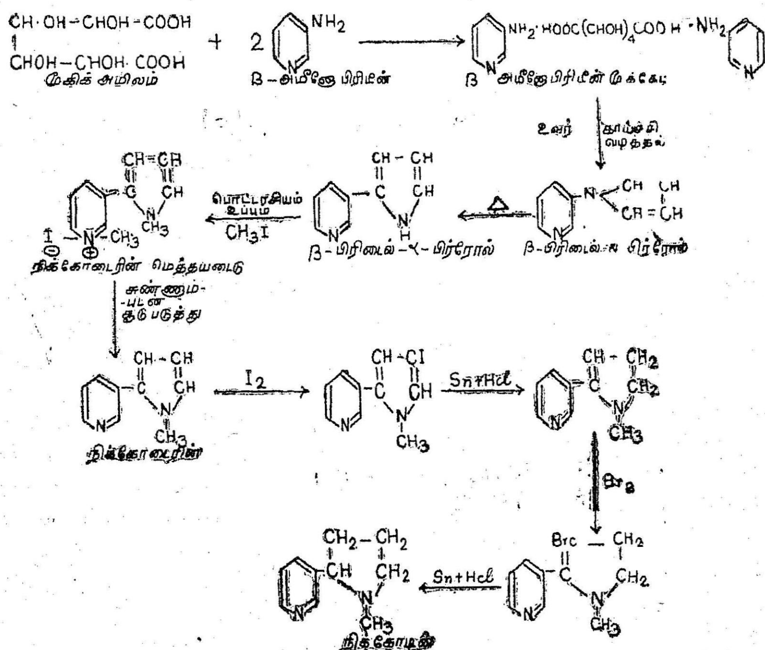
புகையிலையில், மாலிக் அமிலம், ஆக்சாலிக் அமிலம் சிட்ரிக் அமிலம் முதலியவைகளின் உப்பாக நிக்கோடின் கிடைக்கிறது. நிக்கோடினைப் பிரிக்க புகையிலை தூளை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து காய்ச்சி வடிக்கிறார்

கள். வடிநீரிலிருந்து ஈதர் அல்லது பெட்ரோலியம் ஈதரால் நிக்கோடின் சாறு இறக்கப்படுகிறது. கச்சா நிக்கோடினை தூய்மையாக்க ஆக்சலேட்டாக மாற்றி படிகமாக்கலாம்.

தொகுப்பு முறைகள்

(i) பிக்டெட் (A. Pictet) முறை

β-அமீனோ பிரிடீன் மூகிக் அமிலத்துடன் (mucic acid) சேர்ந்து β-அமீனோ பிரிடீன் மூக்கேட்டைத் தருகிறது. இதை உலர்ந்த முறையில் காய்ச்சி வடித்தால் β-பிரிடைல் — N-பிர்ரோல் கிடைக்கிறது. மறுபடியும் நன்ருகக் காய்ச்சினுல் β-பிர்டைல் — α-பிர்ரோலாக அமைப்பு மாற்றமடைகிறது.

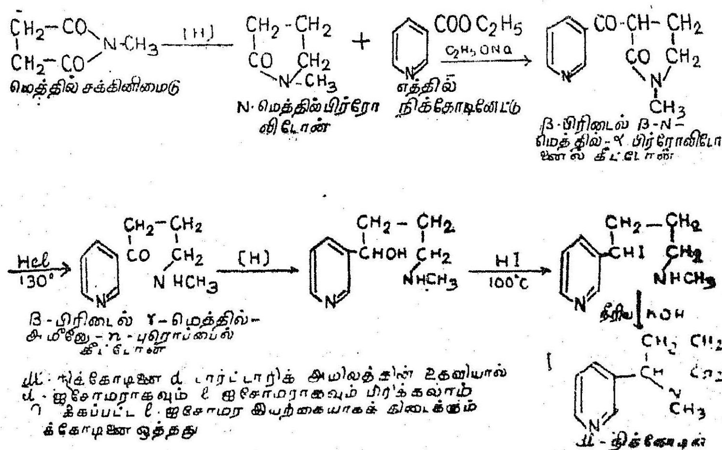


இதன் பொட்டாசியம் உப்பை மெத்தில் அயோடைடுவுடன் சூடுபடுத்தினுல் நிக்கோடைரின் மெத்தயடைடு (Nicotyrine methiodide) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இதை கால்சியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் காய்ச்சி வடித்தால் நிக்கோடைரின் கிடைக்கிறது. இதை அயோடினுடனும் கூட்டுவினையில்

ஈடுபடுத்திப்பின் டின்-ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவை யால் ஒடுக்கினுல் ஹைட்ரோ வழிப்பொருளொன்று கிடைக் கிறது. இதை புரோமினின் கிளேசியல் அசெட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் வினைபுரிவித்தால் புரோமோ நிக்கோடின் கிடைக்கிறது. புரோமோ நிக்கோடினை மறுபடியும் டின்-ஹைட் ரோகுளோரிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினுல் நிக்கோடின் கிடைக்கிறது.

(ii) ஸ்பாத் (E-Spath) முறை (1928)

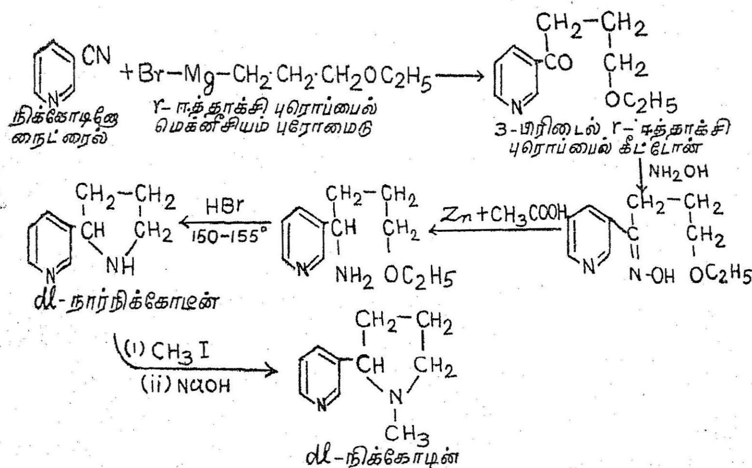
மெத்தில் சக்சினிமைடுவை மின்பகுப்பு முறையால் ஒடுக்கி னுல் N-மெத்தில் பிர்ரோலிடோன் கிடைக்கிறது. இதை எத் தில் நிக்கோடினேட்டுடன் சோடியம் எத்தாக்சைடு முன்னிலை யில் பென்சீன் கரைசலில் சுருக்கு வினைக்கு ஈடுபடுத்தினுல் β-பிரிடைல் β-N-மெத்தில்-α-பிர்ரோலிடோனைல் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இதை புகையும் ஹைட்ரோகுளோரிக் அமிலத் துடன் 130°Cல் நீராற்பகுப்புக்குட்படுத்தினுல் ஒரு மூலக்கூறு CO_2 நீக்கப்பட்டு β-பிரிடைல் γ-மெத்தில்-அமினோ-n-புரொப் பைல் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இக்கீட்டோனை சின்க்தூள் பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் ஆல்கஹால் கரைசல்—கலவையால் ஒடுக்கினுல் ஈரிணை ஆல்கஹால் ஒன்று விளைகிறது. இதை 100°Cல் HI உடன் சூடுபடுத்தினுல் —OH தொகுதி —I தொகுதியால் பதிலீடு செய்யப்படுகிறது. இந்த அயோடின் சேர்மத்தை நீரிய பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சூடு படுத்தினுல் வளையம் மூடப்பட்டு *dl*-நிக்கோடின் கிடைக்கிறது.



dl-நிக்கோடினை d-டார்ட்டாரிக் அமிலத்தின் உதவியால் d-ஐசோமராகவும் l ஐசோமராகவும் பிரிக்கலாம். ... l-ஐசோமர இயற்கையாகக் கிடைக்கும் நிக்கோடினை ஒத்தது

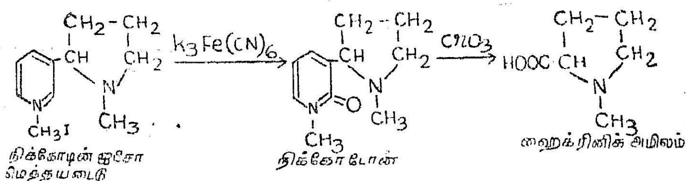
(iii) *கிரெயிக்* (craig) *முறை* (1933)

நிக்கோடினோ நைட்ரைல் சேர்மத்தை γ-ஈத்தாக்சி புரொப்பைல் மெக்னீசியம் புரோமைடுவுடன் வினைபுரிவித்தால் 3-பிரிடைல் γ-ஈததாக்சி புரொப்பைல் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இக் கீட்டோனை ஹைட்ராக்சில் அமீனுடன் வினை புரிவித்தால் அதன் ஆக்சைம் விளைகிறது. ஆக்சைமுவை சின்க்-அசெட்டிக் அமிலக் கலவையால் ஒடுக்கினால் அமீனோ சேர்மம் கிடைக்கிறது. இந்த அமீனோ சேர்மந்தை ஹைட்ரஜன் புரோமைடுவுடன் 150—155°C-ல் சூடுபடுத்தினால் *dl*-நார் நிக்கோடின் விளைகிறது. நார் நிக்கோடினை மெத்தில் அயோடைடுவுடனும் சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடனும் வினை புரிவித்தால் *dl*-நிக்கோடின் கிடைக்கிறது.

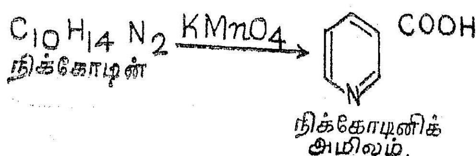


வினைகள்

(i) நிக்கோடினில் பிர்ரோலிடின் (Pyrrolidine) வளையமிருப்பது கீழ்க்கண்ட வினையின் மூலம் காரர் (Karrer) என்பவரால் 1926 ஆம் ஆண்டில் உறுதிப்படுத்தப்பட்டது, நிக்கோடின் ஹைட்ரயடைடுவை மெத்தில் அயோடைடுவுடன் சேர்ந்து சூடுபடுத்தினால் நிக்கோடின் ஐசோ மெத்தயடைடு கிடைக்கிறது. இதை பொட்டாசியம் ஃபெர்ரி சயனைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நிக்கோடோன் கிடைக்கிறது. நிக்கோடோனை குரோமியம் டிரை ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஹைகிரினிக் அமிலம் (hygrinic acid) விளைகிறது.



(ii) நிக்கோடினில் பிரிடீன் வளையம் இருப்பதை நிக்கோடினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்து கண்டுபிடிக்கலாம். நிக்கோடினை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் நிக்கோடினிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. நிக்கோடினிக் அமிலம் என்பது பிரிடீன் β-கார்பாக்சிலிக் அமிலமாகும்.



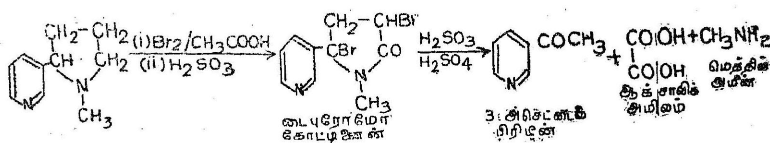
(iiii) நிக்கோடின் சின்க் குளோரைடுவை காய்ச்சி வடித்தால் பிரிடீன், பிர்ரோல், மெத்தில் அமீன் முதலியவை கிடைக்கின்றன.

(iv) மெத்தில் அயோடைடுவுடன் இரு நான்கிணை ஐசோமர்களை கொடுப்பதால் நிக்கோடினில் இரண்டு மூவிணை அமீனோ தொகுதிகளிருப்பது புலனாகிறது.

(v) *பின்னரின் (Pinner) ஆய்வு* (1893)

பின்னர் என்பவர் நிக்கோடினின் உள்ளமைப்பை கண்டுபிடிக்க கீழ்க்கண்ட வினைகளை புரிந்தார் :

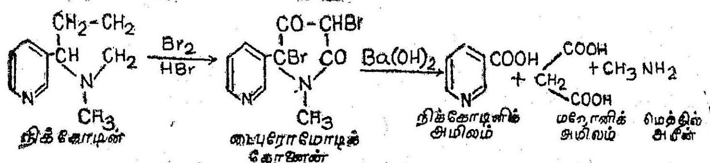
(அ) நிக்கோடினை புரோமினின் அசேட்டிக் அமிலக் கரைசலுடன் வினை புரிவித்துப்பின் நீரிய சல்ஃபியூரஸ் அமிலத்துடன் வினை புரிவித்தால் டைபுரோமோ கோட்டினைன் கிடைக்கிறது. இதை சல்ஃபியூரஸ் அமில — சல்ஃபூரிக் அமிலக் கலவையுடன் சேர்த்து 130°—140°ல் சூடுபடுத்தினால் 3-அசெட்டைல் பிரிடீன் விளைகிறது. அத்துடன் ஆக்சாலிக் அமிலமும் மெத்தில் அமீனும் விளைகின்றன.



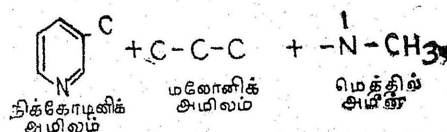
நிக்கோடினின் உள்ளமைப்பு சரிவர தெரியாதபோழுது இம் மூன்று வினைபொருள்களிலிருந்து நிக்கோடின் அமைப்பின் சுருக்கப்படம் கீழ்க்கண்டவாறு இருக்கலாமென அனுமானிக்கப்பட்டது.



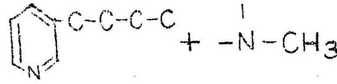
(ஆ) நிக்கோடினை ஹைட்ரோ புரோமிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் புரோமினுடன் வினை புரிவித்தால் டைபுரோமோடிக்கோனைன் விளைகிறது. இதை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் 100°Cல் சூடுபடுத்தினால் நிக்கோடினிக் அமிலம், மலோனிக் அமிலம், மெந்தில் அமீன் முதலிய மூன்றும் விளைகின்றன.



நிக்கோடினின் அமைப்பு சரிவர தெரியாதபொழுது மேற்கண்ட மூன்று வினைபொருள்களிலிருந்து கீழ்ககண்ட சுருக்கப்பட வாய்பாடை கொள்ளலாம்.



(அ) (ஆ) இரண்டு வினைகளையும் சேர்த்தால் கீழ்க்கண்ட சுருக்கப்பட வாய்பாடை பெறலாம்.

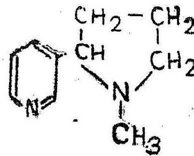


(vi) நிக்கோடினை ஒடுக்கினால் பிரிடின பாகம் ஹைட்ரஜனேற்றமடைந்து ஹெக்சா ஹைட்ரோ நிக்கோடினைக் கொடுக்கிறது. இதிலிருந்து நிக்கோடினில் பக்கத்தொடர் அடைபட்டு (saturated) இருக்கிறதென்று தெரிகிறது.

நிக்கோடினின் உள்ளமைப்பு

அளவறி, பண்பறி பகுப்பு முறைகளிலிருந்தும், நிக்கோடினின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{14}N_2$ எனத் தெரிகிறது.

மேலே கண்ட வினைகளிலிருந்தும், பின்னர் என்பவரின் ஆய்விலிருந்தும், தொகுப்பு முறைகளிலிருந்து கீழ்க்கண்ட அமைப்பே நிக்கோடினின் சரியான அமைப்பு என உறுதிப் படுத்தப்பட்டுள்ளது.



வினாக்கள்

(1) அல்க்கலாய்டுகள் என்பவை யாவை? ஏன் அப பெயர் கொடுக்கப்பட்டது? அவைகளின் முக்கிய பண்புகளை விவரி.

(2) புகையிலையிலிருந்து நிக்கோடினை தயாரிப்பது எப்படி? அதன் உள்ளமைப்பு எவ்வாறு உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.

(3) கீழ்க்கண்ட அல்க்கலாய்டுகளை தொகுப்பது எவ்வாறு?
(a) கொனைன், (b) பிப்பரின்.

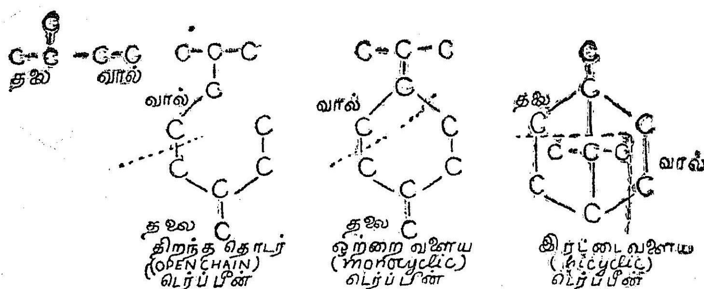
(4) அல்க்கலாய்டுகளின் உள்ளமைப்பை நிர்ணயிக்க பயன்படும் முறைகளை விவரி.

40. டெர்ப்பீன்கள்

(Terpenes)

அனேக தாவரங்களின் பழங்கள், இலைகள், பூக்கள், வேர்கள், தண்டுகள் முதலியவை வாசனைப் பொருளான எசன்ஸ் எண்ணெய்களை (Essential oils) உடையவை. இவைகளின் முக்கிய கூறை டெர்ப்பீன்கள் என்ற பொதுப் பெயரால் அழைப்பர். இவைகளில் சில ஹைட்ரோ கார்பன்கள், சில ஆல்டிஹைடுகள், சில ஈதர்கள், சில கீட்டோன்கள், சில ஆல்கஹால்கள். இவைகள் நிறமற்றவை. இலேசானவை நீரில் கரையாதவை. கரைப்பான்களால் சாறு இறக்கிப் பிரிக்கலாம் அல்லது நீராவியால் காய்ச்சி வடித்துப் பிரிக்கலாம். டெர்ப்பீன்களை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கேம்ஃபர்கள் (Camphors) கிடைக்கின்றன. நாம் பயன்படுத்தும் சூடம் இவ்வகையை சேர்ந்தது. டெர்ப்பீன்கள் ஐசோப்ரீன் அல்கால் ஆனவை ஐசோப்ரீனின், $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, மூலக்கூறு வாய்பாடு C_5H_8, இவ்வலகைக்கொண்டு டெர்ப்பீன்களை அரைடெர்ப்பீன் (hemiterpene, C_5H_8). ஒற்றை டெர்ப்பீன் (monoterpene $C_{10}H_{16}$). ஒன்றரை டெர்ப்பீன் (sesquiterpene $C_{15}H_{24}$) இரட்டை டெர்ப்பீன் (diterpene, $C_{20}H_{32}$), மும்மை டெர்ப்பீன் (triterpene $C_{30}H_{48}$) முதலியவகைகளாகப் பிரிக்கலாம். $(C_5H_8)n$ என்றவாய்பாடையுடைய டெர்ப்பீனைபல் டெர்ப்பீன் (polyterpene) என்றழைப்பர். ரப்பர் ஒரு பல்டெர்ப்பீன்.

ஐசோப் ரீனிலுள்ள கிளையை தலையென்று கூறுவது வழக்கம். டெர்ப்பீன்கள் தலைவால் இணைப்பைக் கொண்டவைகளாக கருதப்படுகின்றன. டெர்ப்பீன்களை அலி:.பாட்டிக் (அல்லது திறந்ததொடர்) டெர்ப்பீன்கள் ஒற்றைவளைய டெர்ப்பீன்கள், இரட்டைவளைய டெர்ப்பீன்கள் என மூன்று வகைகளாக பிரிக்கலாம். (1) அலிஃபாட்டிக் டெர்ப்பீன்களில் முக்



கியமானவை ஜெரேனியாலும், சிட்ரோநெல்லாலும் ஆகும். (2) ஒற்றைவளைய டெர்ப்பீன்களில் முக்கியமானவை டைபென்டீன், α-டெர்ப்பினியால், மெந்தால் முதலியவைகளாகும். (3) இரட்டைவளைய டெர்ப்பீன்களில் முக்கியமானவை α-பைனீன், 3-காரீன் முதலியவைகளாகும்.

அனேகடெர்ப்பீன்கள் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை உடையவை. ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்பை கொண்டவை. காற்றால் ஆக்சிஜனேற்றமடைகின்றன. ஹாலஜனுடனும், ஹாலஜன் அமிலத்துடனும் கூட்டு சேருபவை. NO_2, NOCl NOBr முதலியவைகளுடன் கூட்டு சேர்மங்களைக் கொடுக்கின்றன. பலபடியாகும் தன்மையையுடையவை. சில நச்சுக்கொல்லியாக பயன்படுகின்றன. அனேகமாக எல்லா டெர்ப்பீன்களும் நிறமற்ற, நறுமணமுள்ள நீர்மங்களாகும். நீரைவிட இலேசானவை. நீராவியால் ஆவியாகக்கூடியவை. நீரில் கரையாமல், கரிமகரைப்பான்களில் கரைபவை.

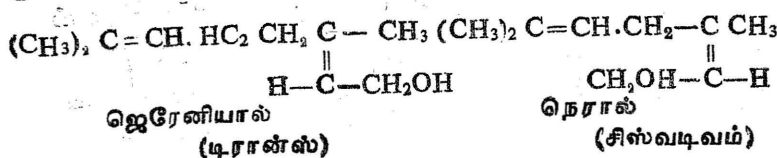
40 — 1. அலிஃபாட்டிக்டெர்ப்பீன்கள்

40 — 1 (a) - ஜெரேனியால் (geraniol) $C_{10}H_{17}OH$

இது ஒரு திறந்ததொடர் டெர்ப்பீன். இது ஒரு ஓரிணை ஆல்கஹால், ரோஜாப்பூ, மரிக்கொழுந்து, ஜெரேனியம், மஞ்சள் புல் (lemon grass) முதலியவைகளில் கிடைக்கிறது.

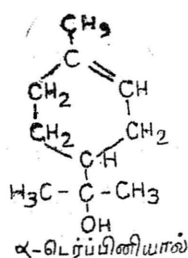
மஞ்சப்புல் எண்ணெயை வெற்றிடத்தில் காய்ச்சி வடித்தால் சிட்ரால் அல்லது ஜெரேனியேல் (geranial) பின்னமாக வருகிறது. இதை பைசல்ஃபேட்டு சேர்மமாக்கி தூய்மையாக்கிப் பிரித்து சோடியம் ரசக்கலவையால் ஒடுக்கினால் ஜெரேனியால் கிடைக்கிறது. ஜெரேனியேல் ஒரு ஆல்டிஹைடு.

ஜெரேனியால் ஒரு ஆல்கஹாலாகும். இச்சேர்மத்தில் இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உள. ஜெரேனியால் ஒரு டிரான்ஸ் ஐசோமர். சிஸ்—ஐசோமரின் பெயர் நெரால் (Nerol) இரண்டும் வாசனைப் பொருள்களாக பயன்படுகின்றன. ஜெரேனியால் பூச்சிகளை வசீகரிக்கும் தன்மையை யுடையது.

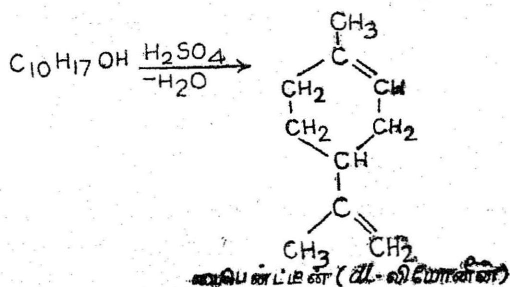


வினைகள்

(i) நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலமானது ஜெரேனியாலையும், நெராலையும் α-டெர்ப்பினியாலாக மாற்றுகிறது. அத்துடன் டெர்ப்பீன் ஹைட்ரேட்டுவும் உடன் விளைகிறது.



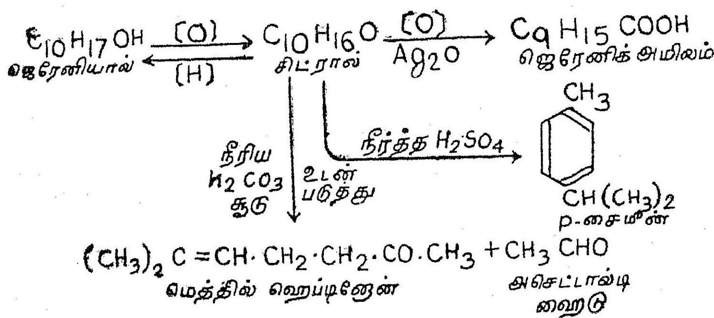
(ii) நெரால் சுலபமாக நீரை அகற்றி டைபென்ட்டீனைக் கொடுக்கிறது. ஜெரேனியால் சற்று தாமதமாகக் கொடுக்கிறது. நீரை நீக்க சூடுபடுத்தலாம் அல்லது H_2SO_4யை பயன்படுத்தலாம்.



(iii) புரோமினுடன் டெட்ரா புரோமோ விளைபொருளைக் கொடுக்கிறது.

(vi) ஓசோனுடன் டை ஓசோனைடு வைத்தருகிறது.

(v) ஜெரேனியாலை ஆக்சிஜனேற்றமடைய செய்தால் சிட்ரால் கிடைக்கிறது. இது ஒரு ஆல்டிஹைடு. இதை சில்வர் ஆக்சைடுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஜெரேனிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. சிட்ராலை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலம் அல்லது பொட்டாசியம் பைசல்ஃபேட்டுடன் வினைபுரியச் செய்தால் p-சைமீன் விளைகிறது. சிட்ராலை பொட்டாசியம் கார்பனேட்டு



கரைசலுடன் சூடுபடுத்தினால் மெத்தில் ஹெப்டினோனும் அசெட்டால்டிஹைடுவும் விளைகின்றன. மெத்தில் ஹெப்டினோனை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் லெவுலினிக் அமிலமும் (laevulinic acid) அசெட்டோனும் கிடைக்கின்றன.

ஜெரேனியாலின் உள்ளமைப்பு

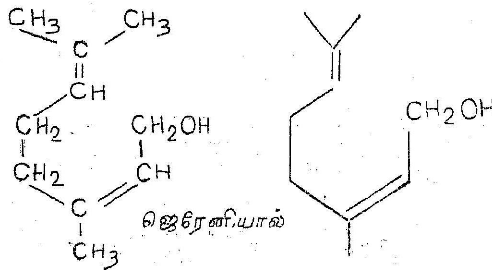
பண்பறி அளவறி பகுப்பாய்விலிருந்து ஜெரேனியாலின் வாய்பாடு $C_{10}H_{18}O$ என்று தெரிகிறது.

ஆக்சிஜன் ஏற்றத்தில் முதலில் சிட்ரால் என்ற ஆல்டிஹைடுவை கொடுப்பதால் ஓரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியிருக்கிறதென்று தெரிகிறது.

புரோமின் ஏற்றத்தால் டெட்ரா புரோமோ விளைபொருளை கொடுப்பதாலும், ஓசோனுடன் டை ஓசோனைடுவை கொடுப்பதாலும், இரண்டு இரட்டைப் பிணைப்புகள் உளவென்று தெரிகிறது.

சிட்ராலை ஒடுக்கினால் ஜெரேனியால், நிரால் என்ற இரண்டு ஐசோசேர்மங்கள் கிடைக்கின்றன. ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஜெரேனிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது

மற்றும் மேலேயுள்ள வினைகளிலிருந்து ஜெரேனியாலின் அமைப்பு கீழ்க்கண்டவாறு உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது. கீழேயுள்ள இரண்டு முறையிலும் எழுதலாம்.

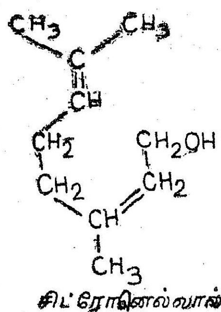


40-1 (b). சிட்ரோனெல்லால் (citronellol) $C_{10}H_{20}O$

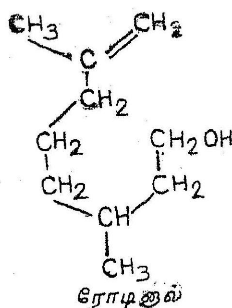
இது ஒரு திறந்த தொடர் டெர்ப்பீன். இது ஒரு ஓரிணை ஆல்கஹால் ரோஜா ஜெரேனியம் எண்ணெய்களில் கிடைக்கிறது. ஒளி சுழற்றும் தன்மையது.

சிட்ரோனெல்லால் எண்ணெயில் கிடைப்பது ஆல்டிஹைடு வான சிட்ரோனெல்லேல் (citronellal) ஆகும். இதை சோடியம் ரசக்கலவையால் ஒடுக்கினால் ஆல்கஹாலான சிட்ரோனெல்லால் (citronellol) கிடைக்கிறது. சிட்ரோனெல்லேலை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் சிட்ரோனெல்லிக் அமிலம் (citronellic acid) $C_{10}H_{18}O_2$, கிடைக்கிறது.

சிட்ரோனெல்லால், ரோடினால் (Rhodinol) என்ற ஆல்கஹாலுடன் சேர்ந்து கிடைக்கிறது. இரண்டிற்குமுள்ள வேறுபாடு இரட்டைப்பிணைப்பின் இடத்தில் ஆகும். இரண்டும் சேர்ந்தே கிடைக்கின்றன. ஓசோன் பகுப்புமுறையாலும், புறச் சிவப்பு உட்கவர் நிறமாலையிலிருந்தும் இரண்டையும் வேறுபடுத்தி அறியலாம். ரோடினாலைச் சார்ந்த ஆல்டிஹைடு ரோடினேல் (Rhodinal) என்றழைக்கப்படுகிறது.



சிட்ரோனெல்லால்

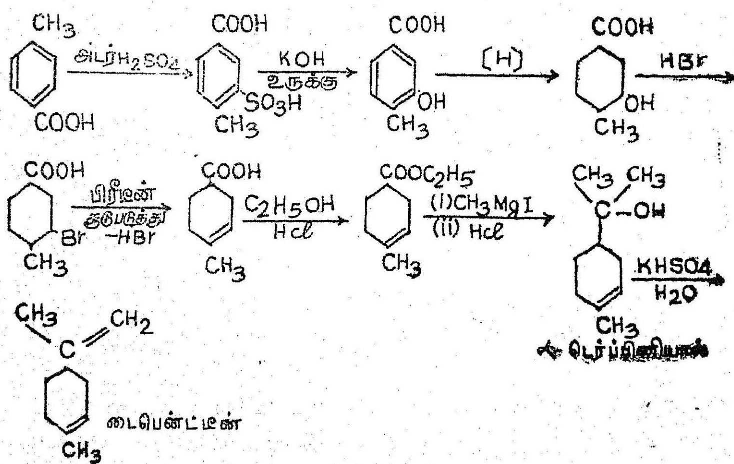


ரோடினல்

40-2. ஒற்றைவளைய டெர்ப்பீன்கள்

40-2 (a). டைபென்ட்டீன் (Dipentene) $C_{10}H_{16}$

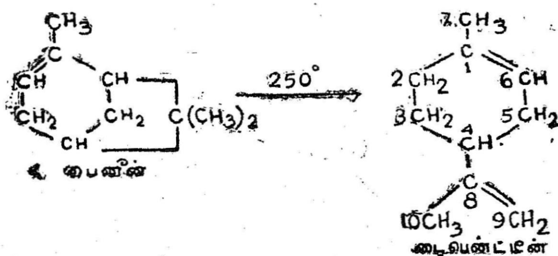
இது ஒரு முக்கிய ஒற்றைவளைய டெர்ப்பீன் ஆகும். இதன் மாற்றுப்பெயர் லிமோனின் (limonene). இது ஐசோப்ரீனின் இருபடியாகும். இது வலஞ்சுழற்றும் (*d*-) ஐசோமர், இடம் சுழற்றும் ஐசோமர் (*l*-), சுழிமாய் கலவை (*dl*-) முதலியவகை களில் கிடைக்கிறது. டைபென்ட்டீன் என்ற பெயர் சுழிமாய்க் கலவைக்கே பயன்படுத்தப்படுகிறது. *d*-லிமோனின் எலுமிச்சை, ஆரஞ்சு எண்ணெய்களிலும், *l*-லிமோனின் டௌலாஸ் ஃபிர் எண்ணெயிலும், *dl*-லிமோனின் மஞ்சப்புல் எண்ணெய், டெர்ப்பென்ட்டைன் முதலியவைகளிலும் கிடைக்கிறது. இது ஒரு எண்ணெய். கொதிநிலை 177°C.



(i) தொகுப்பு

p-டொலுயிக் அமிலத்திலிருந்து ∝-டெர்ப்பினியாலைப் பெற்று பிறகு ∝-டெர்ப்பினியாலிலிருந்து பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் சல்ஃபேட்டின் உதவியால் நீரை அகற்றி இறுதியாக டைபென்ட்டீனைப் பெறலாம்.

(ii) டெர்ப்பென்ட்டைன் எண்ணெயின் முக்கிய கூறுன பைனீன் (pinene) என்ற சேர்மத்தை 250°Cக்கு சூடுபடுத்தினுல் அதன் ஐசோமரான டைபென்ட்டீன் கிடைக்கிறது.



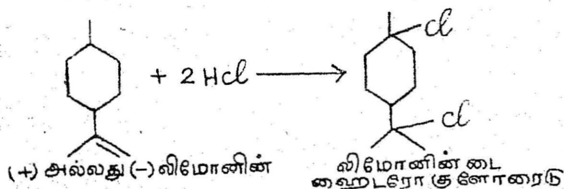
(iii) ஜெரேனியாலை சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் வினை புரியச் செய்தால் டைபென்ட்டீன் விளைகிறது.

(vi) ஐசோப்ரீனை டியல்ஸ் ஆல்டர் வினைக்குட்படுத்தினுல் மிகச் சிறிய அளவில் டைபென்ட்டீன் கிடைக்கிறது.

வினைகள்

(i) டைபென்ட்டீனை நீர்த்த சல்ஃபூரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து குலுக்கினுல் ∝-டெர்ப்பினியால் கிடைக்கிறது.

(ii) ஒளிசுழற்றும் லிமோனீனையாவது, டைபென்ட்டீனையாவது ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் வினைபுரியச் செய்

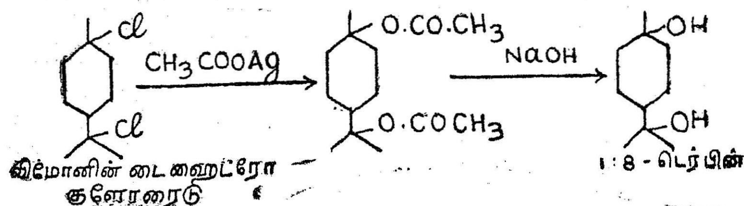


தால், கூட்டு சேர்மமான டைபென்ட்டீன்டை ஹைட்ரோகுளோரைடு வைத்தருகிறது. இது ஒளி சுழற்றம் தன்மைய

தல்ல. ஏனெனில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவான C_4 சீர்மையை பெற்று விடுகிறது. டைஹைட்ரோகுளோரைடு சேர்மம் சிஸ்—, டிரான்ஸ் — ஐசோமர்களைக் கொடுக்கிறது.

டைஹைட்ரோகுளோரைடுவை அனிலீனுடன் கொதிக்க வைத்தால் டைபென்ட்டீன் திரும்பிக் கிடைக்கிறது.

லிமோனின் டைஹைட்ரோகுளோரைடுவை சில்வர் அசெட்டேட்டுவுடன் அசெட்டிக் அமிலத்தின் முன்னிலையில் சூடுபடுத்தினால் எஸ்டர் கிடைக்கிறது. எஸ்ட்டரை சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவால் நீரால் பகுத்தால் 1 : 8, — டெர்ப்பின் (1 : 8 - terpin) கிடைக்கிறது.



உள்ளமைப்பு

பண்பறி அளவறி பகுப்பு முறைகளிலிருந்து லிமோனினின் மூலக்கூறுவாய்பாடு $C_{10}H_{16}$.

ஒளிசுழற்றும் தன்மையிருப்பதால் இதன் அமைப்பில் சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவொன்றிருக்கிறது. புரோமினுடன் கூட்டு சேர்ந்து நாற்புரோமைடுவைத் தருகிறது.

மேலே கூறப்பட்ட தயாரிப்பு முறைகளிலிருந்தும், வினைகளிலிருந்தும் டைபென்ட்டீனின் வாய்பாடு மேலே கொடுக்கப்பட்டபடி இருக்கவேண்டுமென தெளிவாகிறது.

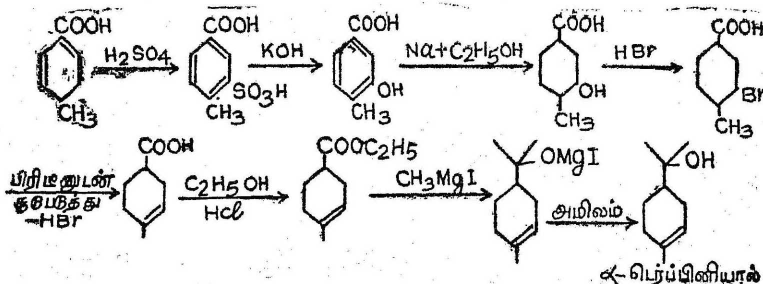
40 — 2 (b) α-டெர்ப்பினியால் (α-terpineol), $C_{10}H_{17}OH$.

இது ஒற்றை வளைய டெர்ப்பீன் ஆகும். ஒளிசுழற்றும் தன்மையது. இது ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 35°C. ஆக்சிஜன் அணு மூவிணை ஆல்கஹாலில் இருக்கிறது. இரண்டு புரோமின் அணுக்களுடன் கூட்டுவினையில் ஈடுபடுவதால் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிறதெனத்தெரிகிறது. நெரோலி, ஏலக்காய். மர்ஜோரம் முதலிய எண்ணெய்களில் அகப்படுகிறது.

தயாரிப்பு

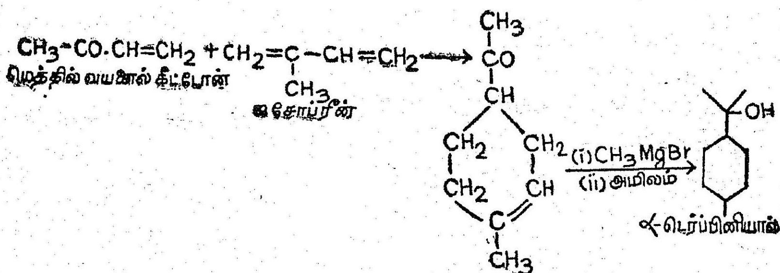
பெர்கின் தொகுப்பு (1904)

(i) p-டொலூயிக் அமிலத்திலிருந்து கீழ்க்கண்டவாறு தொகுக்கலாம்.



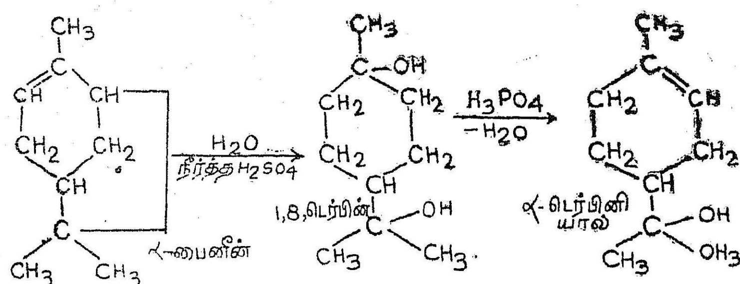
(ii) **ஆல்டர் - வோக்ட்** (Alder and vogt) **தொகுப்பு** (1949)

ஐசோப்ரீனிலிருந்தும் மெத்தில் வயனைல் கீட்டோனிலிருந்தும் டியல்ஸ் - ஆல்டர் வினையால் இத்தொகுப்பு நடைபெறுகிறது.



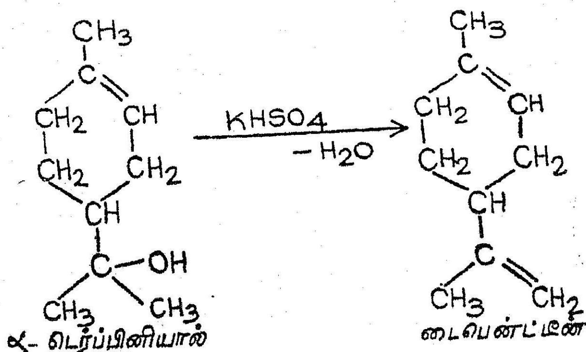
(iii) 1, 8-டெர்பின் $C_{10}H_{20}O_2$) என்ற டைஹைட்ரிக் மூவினை ஆல்கஹால் கனிம அமிலத்தின் உதவியால் நீரைப் போக்கினால் α-டெர்ப்பினியால் விளைகிறது.

டெர்ப்பென்ட்டைன் எண்ணெயிலிருந்து α-பைனீனை நீருடன் சேர்த்தால் கூட்டுவினையால் 1, 8-டெர்பின் கிடைக்கிறது. இதை பாஸ்பரிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவித்தால் நீர் மூலக்கூறு நீக்கப்பட்டு α-டெர்ப்பினியால் கிடைக்கிறது.



வினைகள்

(i) α-டெர்ப்பினியாலை பொட்டாசியம் ஹைட்ரஜன் ∴சல்பேட்டுடன் சூடுபடுத்தினால் டைபென்ட்டீன் கிடைக்கிறது.

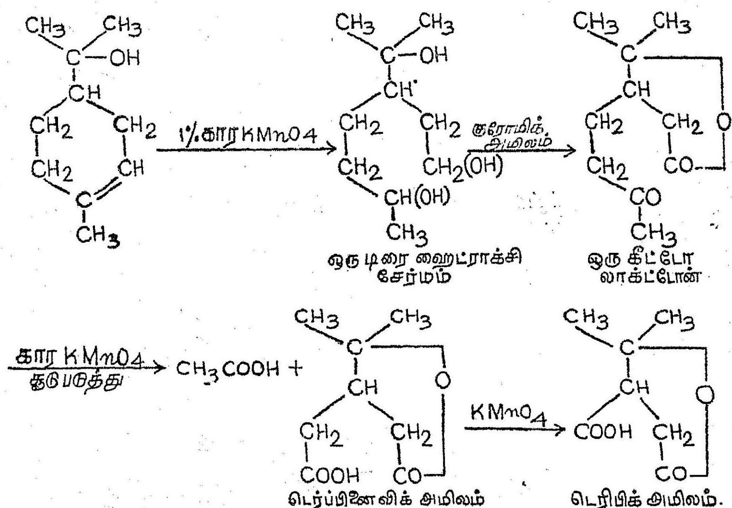


(ii) α-டெர்ப்பினியால் இரண்டு புரோமின் அணுக்களுடன் கூட்டு சேருகிறது. இவ்வினை ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பைக் காட்டுகிறது.

(iii) சல்∴பூரிக் அமிலத்துடன் சூடுபடுத்தினால் p—சைமீனைக் கொடுக்கிறது.

(iv) α-டெர்ப்பினியாலை 1% காரபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் இரட்டைப் பிணைப்பு இருந்தவிடத்தில் இரண்டு —OH தொகுதிகள் தோன்றுகின்றன. இதை குரோமிக் அமிலத்தால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் ஒரு கீட்டோ லாக்ட்டோன் விளைகிறது

இதை காரபொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலுடன் சேர்த்து சூடுபடுத்தினால் டெர்ப்பினைலிக் அமிலம் (Terpenylic acid) கிடைக்கிறது. இதை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டெரிபிக் அமிலம் (Terebic acid) விளைகிறது.



உள்ளமைப்பு வாய்பாடு

பண்பறி அளவறி பகுப்பாய்வுகளிலிருந்து α-டெர்ப்பினியாலின் வாய்பாடு $C_{10}H_{18}O$ எனத்தெரிகிறது.

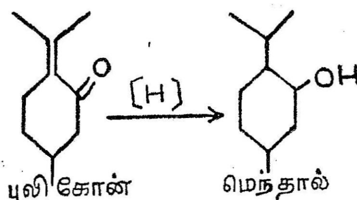
அதன் தொகுப்பிலிருந்தும் வினைகளிலிருந்தும் அதன் அமைப்புவாய்பாடு மேலே கொடுத்துள்ளபடி நிர்ணக்கப் பட்டுள்ளது.

40 — 2 (c) - மெந்தல் (Menthol), $C_{10}H_{19}OH$

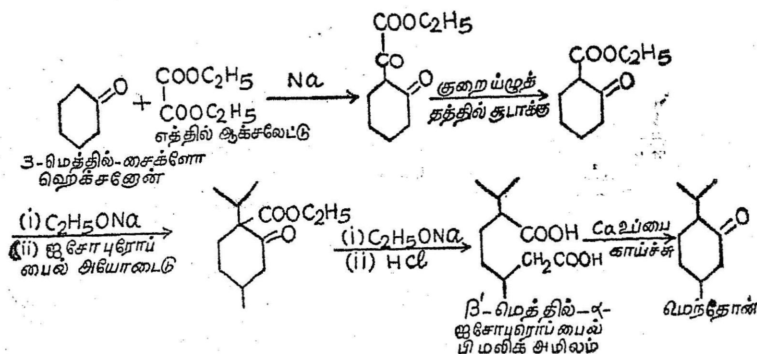
இது ஒரு ஒற்றைவளைய டெர்ப்பீன் ஆகும். இது ஒரு திண்மம். உருகுநிலை 34°C எளிதில் ஆவியாகும். ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியைக் கொண்டது. பெப்பர்மிண்ட் எண்ணெயிலிருந்து எடுக்கப்படுகிறது. மூன்று சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களிருப்பதால் எட்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர் களிலிருக்கிறது. நச்சுக் கொல்லியாகவும், மூக்கு மருந்தாகவும் பயன்படுகிறது. தெவிட்டிய சேர்மமாகும். பற்பசையிலும் களிம்புகளிலும் இதை கலக்கிறார்கள்.

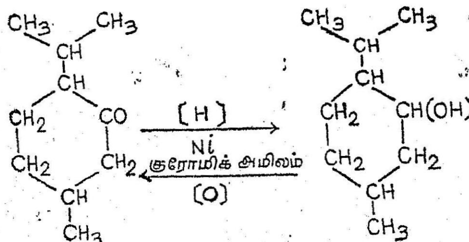
தயாரிப்பு

(i) புலிகோன் (pulegone) சேர்மத்தை ஒடுக்கினல் மெந்தால் கிடைக்கிறது.



(ii) மெந்தேன் (menthane) சேர்மத்தை கோட்ஸ் என்ற (kotz) விஞ்ஞானியும் ஷவார்ஸ் (Schwarz) என்ற விஞ்ஞானியும் தொகுத்தார்கள். மெந்தோனை வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினல் மெந்தால் கிடைக்கிறது.

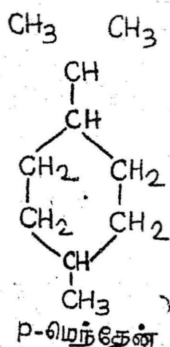




வினைகளும் பண்புகளும்

மெந்தால் சேர்மம் மெந்தால், ஐசோமெந்தால், நியோ மெந்தால், நியோ ஐசோமெந்தால் என நான்கு ஜோடி ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களை கொடுக்கிறது. புரோமின் நிறத்தை நீக்குவதில்லை யாதலால் இது ஒரு தெவிட்டியசேர்மம். ஆக்சிஜனேற்றத்தால் கீட்டோனுன மெந்தோனை கொடுப்ப தால் ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுதி இருப்பது தெளிவாகிறது.

ஹைட்ரஜன் அயோடைடுவால் ஒடுக்கினல் ஹெக்சா ஹைட்ரோ p-சைமீன் அல்லது p-மெந்தேன் விளைகிறது.



p-மெந்தேன்

வடிவ அமைப்பு

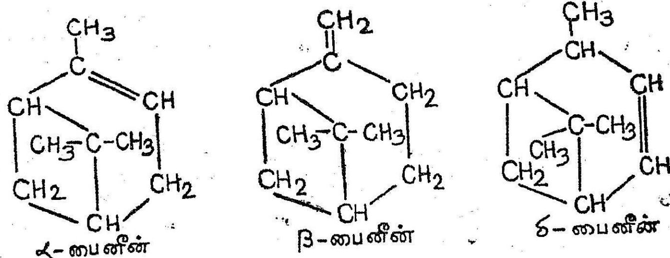
பண்பறி அளவறி பகுப்பாய்விலிருந்து அதன்மூலக் கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{20}O$ வெனத்தெரிகிறது. மேலே கொடுக்கப்பட் டுள்ள தயாரிப்பு முறைகளிலிருந்தும் வினைகளிலிருந்தும் கொடுக்கப்பட்டுள்ள மெந்தாலின் வடிவ அமைப்பு சரியெனத் தோன்றுகிறது.

40 — 3. *இரட்டை வளைய டெர்ப்பீன்கள்*

40 — 3 (a) — *α-பைனீன்* (α-pinene), $C_{10}H_{16}$

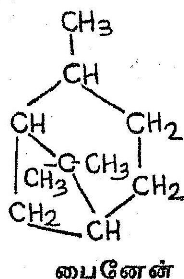
இது ஒரு முக்கிய இரட்டை வளைய டெர்ப்பீன். நீர்மம். கொதிநிலை 156C° டெர்ப்பென்ட்டைன் எண்ணெயில் வலஞ் சுழற்றும் ஐசோமராகவும், இடஞ்சுழற்றும் ஐசோமராகவும் கிடைக்கிறது. இரண்டு சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்கள் உள. ஆகையால் நான்கு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்கள் இருக்கவேண் டும். ஆனல் இரண்டு ஐசோமர்களே உள. இதற்கான

காரணம் நான்கு உறுப்பு வளையம் ஆறுறுப்பு வளையத்துடன் சிஸ்-வடிவத்தில் சேர்த்திருப்பதேயாகும். டிரான்ஸ் உருவத்தில் இணைய முடியாது. ஆகையால் சிஸ்ஐசோமரின் இரண்டு ஒளி சுழற்றும் ஐசோமர்களே உள. பைனீனில் 3 ஐசோமர்கள் உள. அவைகளாவன :



α-பைனீனின் அமைப்பு கீழ்க்கண்டவாறு நிர்ணயிக்கப் பட்டுள்ளது. α-பைனீனில் 3 மெத்தில் தொகுதிகள் உள. β-பைனீனில் இரண்டு உள.

(i) α-பைனீனையும், β-பைனீனையும் நிக்கல் அல்லது பிளாட்டினம் வினைவேகமாற்றியின் உதவியால் ஒடுக்கினால் பைனேன் (pinane) என்ற சேர்மம் கிடைக்கிறது. இது ஒரு தெவிட்டிய சேர்மம்.



பைனேன்

தொகுப்பு

ருசிகா (Ruzicka)வும் அவரது சகாக்களும் (1920-1924) α-பைனீனை பைனோனிக் அமிலத் (pinonic acid) திலிருந்து தயாரித்தனர். பைனோனிக் அமிலம் ராவ் (Rao) என்பவரால் பின்னால் தொகுக்கப்பட்டது. இதிலிருந்து α-பைனீனின் தொகுப்பு முற்றுப்பெற்று விட்டது எனலாம்.

$$C_{10}H_{16}$$

எத்தில் பைனேனேட்டு — கிளைசிடிக் எஸ்டர் — α-பைனீன் — δ-பைனீன்

உள்ளமைப்பும் வினைகளும்

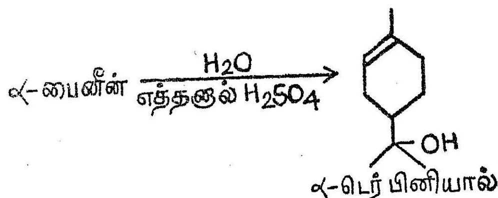
1. பண்பறி அளவறிபகுப்பு முறைகளிலிருந்து α-பைனீனின் மூலக்கூறு வாய்பாடு $C_{10}H_{16}$ ஆகும்.

2. α-பைனீன் இரு புரோமின் அணுக்களுடன் கூட்டு சேர்வதால் ஓர் இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கவேண்டும்.

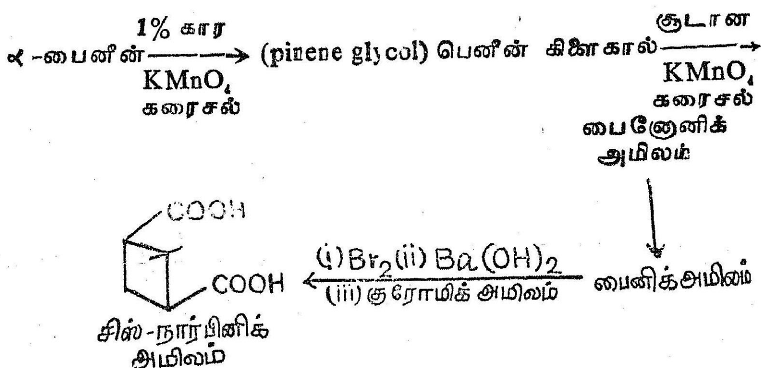
3. α-பைனீன் நைட்ரோசோ குளோரைடுவைத் தயாரிக்கும் பொழுது உடன்விளைவுப் பொருளை நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தால் பைனுல் (pinol) என்ற சேர்மம் கிடைத்தது. பைனுலில் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு இருக்கிறது. பைனுலை பர்மாங்கனேட்டின் உதவியால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் பைனுல் கிளைகால் (pinol glycol) சேர்மம் கிடைக்கிறது. α-பைனீனில் இரு வளையங்களிருப்பது தெரிகிறது. இரட்டைப் பிணைபிருப்பதும் தெரிகிறது.

பைனுல் — $[O]$, 1% $KMnO_4$ கரைசல் — பைனுல் கிளைகால்

4. α-பைனினிலுள்ள ஒரு வளையம் ஆறு உறுப்புகள் கொண்டது என்பதை கீழ்க்கண்டவினையிலிருந்து தெளிவாகிறது. α-பைனீனை சல்ஃபூரிக் அமிலத்தின் எத்தனுல் கரைசலுடன் வினைபுரிவித்தால் α-டெர்ப்பினியால் கிடைக்கிறது.



5. பேயரின் (Baeyer) கீழ்க்கண்டவினைகள் (1896) இரண்டாவது வளையம் நான்கு உறுப்புகளைக் கொண்டதென நிரூபித்தது.

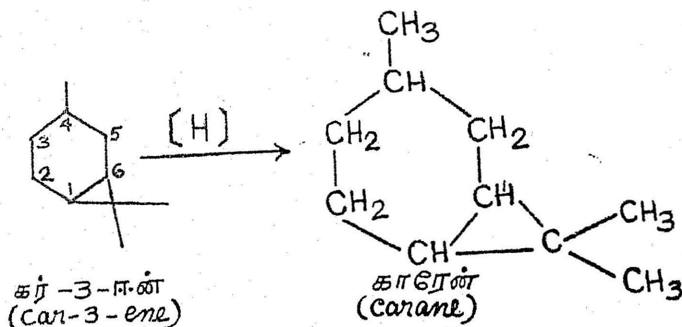


நார்பினிக் அமிலத்தை டைமெத்தில் சைக்ளோ பியூட்டேன் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் எனலாம். 1929ஆம் ஆண்டில் கெர் (Kerr) என்பவர் நார்பினிக் அமிலத்தைத் தொகுத்து அதன் உள்ளமைப்பை நிலைநாட்டினர். கருக்காந்த உடன் இசைவு (NMR) நிறமாலையிலிருந்தும் α-பைனீனில் அமைப்பு உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.

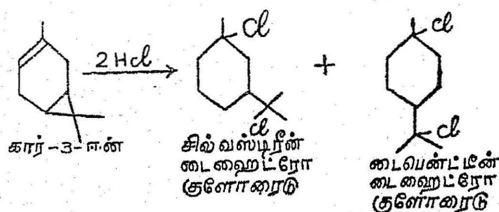
40 — 3 (b) 3-*காரீன்* (3-carene)

கார் 3 - ஈனும் ஓர் இரட்டை வளையடெர்ப்பீனுகும் இது ஒரு நீர்மம் கொதிநிலை 170°C. இதில் ஒரு இரட்டைப் பிணைப்பு உள்ளது. இதை மெதுவாக ஓடுக்கினுல் தெவிட்டிய

சேர்மமான காரேன் கிடைக்கிறது. கார் 3-ஈன் ஸ்வீடன் நாட்டு பைன் ஊசி எண்ணெயில் கிடைக்கிறது.



ஹைட்ரஜன் குளோரைடுவுடன் 3-காரீன் வினைபுரிந்தால் சில்வஸ்டிரீன் டைஹைட்ரோகுளோரைடு (Sylvestrene dihydrochloride)வும் டைபென்ட்டின் டைஹைட்ரோகுளோரைடுவும் கிடைக்கின்றன.



வினாக்கள்

(1) டெர்ப்பீன்கள் யாவை? அவைகளை வகைப்படுத்துவது எவ்வாறு?

(2) ஒன்றை வளைய டெர்ப்பீனில் முக்கியமான ஒன்றினை எடுத்துக்கொண்டு அதன் உள்ளமைப்பை கண்டு பிடிப்பது எப்படி என்பதை விவரி.

(3) குறிப்பு எழுதுக :

(*a*) 3-காரீன் (*b*) சிட்ரோனெல்லால் (*c*) ஜெரேனியால்.

(4) α பைனீனின் அமைப்பு எவ்வாறு நிர்ணயிக்கப் பட்டது?

41. வேதியியலில் உயிரியல் பண்புகள்

(Biological aspects of chemistry)

41 — 1 *ஜீரணித்தலும் என்சைமும் :*

ஜீரணித்தலின் முடிவு பெரிய மூலக்கூறுகள் சிறிய மூலக் கூறுகளாக சிதைவதேயாகும். சிறிது மூலக்கூறுகள் சுலபமாக விரவுதலைக் கொடுப்பவை. இச்சிதைவு நீராற்பகுக்கும் என் சைம்களால் (hydrolytic enzymes) உண்டாகிறது. இவ்வழியே ஸ்டார்ச்சு குளுக்கோசாகவும், புரதம் அமீனோ அமிலமாகவும் சிதைகின்றன. கொழுப்பு கிளிசராலாகவும், கொழுப்பு அமில மாகவும் மாற்றப்படுகிறது. கிளிசரால் சுலபமாக விரவும் சக்தி யுடையது. கொழுப்பு அமிலம் விரவாவிட்டாலும் பித்தநீர் உப்புக்களுடன் (bile salts) அணைவுப்பொருளைக் கொடுக்கிறது. இவ்வணைவுப் பொருள்கள் சுலபமாக விரவும் இயல்பு டையவை.

நமது உடல் புரதம் கொழுப்பு, பல்சக்கரைடு முதலியவை களானது. நாம் உட்கொள்ளும் புரதம், கொழுப்பு, பல்சக் கரைடு முதலியவை இவைகளினும் முற்றிலும் மாறுபட்டவை. இருப்பினும் அவைகள் ஒரே மூல அலகுகளால் ஆனவை. உதாரணமாக தசை புரதத்திலும், உட்கொள்ளும் புரதத்திலும் அலகாக அமீனோ அமிலங்கள் உள. உட்கொள்ளும் புரதம் முதலில் அமீனோ அமிலமாக சிதைகிறது. விரவுதலால் உட் சென்று தசைப்புரதமாக மாற்றப்படுகிறது. அது போலவே உட்கொள்ளும் பல்சக்கரைடு குளுக்கோசுவாக சிதைகிறது. குளுக்கோசு உடலினுள் விரவி உடலின் பல்சக்கரைடுவான கிளைகோஜன் (glycogen) ஆகமாறுகிறது. உட்கொள்ளும் கொழுப்பு சிதைந்து கிளிசராலும் கொழுப்பு அமிலமும் கிடைக் கின்றன. இவைகள் உடலினுள் உடல்கொழுப்பாக மாற்றப் படுகின்றன. உட்கொள்ளும் கொழுப்புக்கும் உடல் கொழுப் புக்கும் அதிக வேறுபாடில்லை.

ஒவ்வொருவரின் உடலின் ஜீரணிக்கும் சக்திக்குத்தகுந்த வாறு உணவுப் பழக்கம் ஏற்படுகிறது. டைசக்கரைடு போன்றவை உடலுக்குள் விரவினாலும் வேண்டாத பொருள் களாக வெளியில் தள்ளப்படுகின்றன. ஜீரணித்து உடலினுள் புகுந்த உணவே பயன்தரும். ஜீரணித்தலால், உட்கொள் ளும் உணவு மெதுவாகவும், திறன் மிக்க முறையிலும் விரவு வதற்கு ஏதுவாகிறது.

ஜீரணக் குழாய் வழியாக உணவு வாயிலிருந்து குடலுக்கு செல்லும் வழியில் ஒன்றுக்குப்பின் ஒன்றாக அனேக என் சைம்கள் சுரக்கின்றன. என்சைம்களின் அளவும் மாதிரியும் உட்கொள்ளும் ஆகாரத்திற்கும் அதன் அளவுக்கும் தகுந்த வாறு இருக்கிறது. ஜீரணக்குழாயில் ஒரு இடத்தில் ஜீரணம் தவறிவிட்டாலும் செல்லும் வழியில் அதை ஜீரணிக்க தகுந்த முறையில் என்சைமகள் வழிநெடுகிலும் சுரக்கின்றன.

41 — 1 (a) *வாயின் உமிழ் நீர்* (Saliva)

ஒரு நாளைக்கு சராசரி 1000 க. செ. மீ. இருந்து 1500 க. செ. மீ வரை உமிழ் நீர்சுரக்கிறது. அதன். pH மதிப்பு 6 4 லிருந்து 7·1 வரையிலிருக்கிறது. அதில் கரைந்திருக்கும் திடப் பொருளின் சதவிகிதம் 0·3 லிருந்து 1·4வரை. இதில் மூன்றில் இரண்டு பாகம் கரிமப்பொருளும் எஞ்சியது கனிமப்பொருளு மாகும். கரிமப்பொருளில் பாதிக்குமேல் மியூசின் (mucin) என்ற புரதப்பொருளாகும். எஞ்சியவை கிளாபுலின், பிட்யா லின் (ptyalin), யூரியா, யூரிக் அமிலம் முதலியவைகளாகும். கனிமப்பொருளில் K, Na, Ca, Mg, HCO_3, Cl, PO_4 முதலியவை உள. மியூசினின் முக்கியபணி உட்கொள்ளும் ஆகாரத்தை வழவழப்பாக்கி உள்ளே செலுத்துவதேயாகும். பிட்யாலின் என்ற என்சைமை குளேரைடு ஊக்குவிக்கிறது. இந்த என் சைம் ஸ்டார்ச்சை ஜீரணிக்கவல்லது. உமிழ் நீரை காயவிட் டால் பல்லின்மேல் கால்சியம் பாஸ் பேட்டும் கால்சியம் கார்பனேட்டும் படியும்.

41 — 1 (b) - *இரப்பைநீர்* (Gastric juice)

இது உடலிலேயே அதிக அமிலத்தன்மைவாய்ந்தது. அமிலத்தன்மைக்கு காரணம் HCl ஆகும். இதன் PH 0·9, அதன் N-அளவு 0·15 N. சதவிகிதத்தில் 0·55%. இவ் வமிலத்துடன் 0·4% கரிமப்பொருள்களும் இருக்கின்றன. கரிமப் பொருள்களாவன :- பெப்சின் என்ற என்சைம், ரென்னின் என்ற என்சைம், காஸ்டிரிக் லிப்பேஸ் என்சைம்,

புரதமியூசின் இரப்பை நீரிலுள்ள முக்கிய கனிமப்பொருள்கள்: சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாரியம் குளோரைடு மிகச்சிறிய அளவில் கால்சியம் மெக்னீசியம் பாஸ்பேட்டு சல்பேட்டு கள்.

இரைப்பையில் ஆகாரம் சுமார் நான்கு மணி நேரம் இருக்கிறது. இந்நேரத்தில் உணவு அரைக்கப்பட்டு கூழாக் கப்படுகிறது. குறித்தவெப்ப நிலையில் குறிப்பிட்ட வேகத்தி லும் அளவிலும் சிறு குடலுக்குள் தள்ளப்படுகிறது. இரைப் பையில் ஜீரணித்தல் மிகக் குறைவு. குடலிலிருக்கும் குடல் நீரும், பான்க்கிரியாஸ் நீரும் பித்தநீரும் ஜீரணிப்பதில் அதிகம் ஈடுபடுகின்றன. இவைகளே இரைப்பையிலிருந்து வெளி வரும் ஆகாரத்தை ஜீரணிக்கச் செய்கின்றன.

41 — 1 (c) *பான்க்கிரியாஸ் நீர்* (Pancreatic juice)

இது ஒரு காரத்தன்மையுள்ள நீர். pH மதிப்பு 8·0 அதிலுள்ள என்சைம்களாவன ; டிரிப்சிஞேஜன் (trypsionogen) கைமோ டிரிப்சிஞேஜன் (chymotrypsinogen), கார்பாக்சி பெப்டிடேஸ், லிபேஸ், அமைலேஸ், மால்டேஸ் முதலியன. கனிமப்பொருள்கள் பெரும்பாலும் குளோரைடுகளாகவும் பை கார்பனேட்டுகளாகவுமிருக்கின்றன. ஜீரணிப்பதில் ஈடு படுவதுடன் பான்க்கிரியாஸ் நீர் இரப்பை நீராலான அமிலத் தையும் நடுநிலையாக்குகிறது.

41 — 1 (d) குடல் *நீர்* (Intestinal juice)

இதுவும் காரத்தன்மையுடையது. pH மதிப்பு 7·7. பான்க் கிரியாஸ் நீரைப் போலவே கரைந்திருக்கும் திடப்பொருளில் மூன்றில் இரண்டு பங்குகனிம உப்புக்கள். எஞ்சியது கரிமசேர் மங்களானபுரதமும் என்சைமும் ஆகும். கனிம உப்புக்களில் பாதியை கார்பனேட்டு எஞ்சிய பாதிகுளோரைடு.

செல்லுலோசைத் தவிர மற்ற எப்பொருளையும் நீராற் பகுக்கும் சக்திவாய்ந்த என்சைம்கள் குடல் நீரிலிருக்கின்றன. முக்கிய என்சைம்களாவன:- எரிப்சின், லாக்டேஸ், மால்டேஸ், லிபேஸ், சுக்ரேஸ், நூக்ளியேஸ், அமைலேஸ், புரொட்டி யேஸ், நூக்ளியோடையேஸ், நூக்ளியோசைடேஸ். மற்ருெரு முக்கிய என்சைம் என்டரோகினேஸ் (enterokinase). இது பான்க்கிரியாஸ் நீரிலிருக்கும் டிரிப்சிஞேஜன் என்ற என்சைமை ஊக்குவிக்கிறது.

குடலில் என்சைம்களுடன் சிறிது மியூசின் (mucin) என்ற வழவழப்பாக்கும் பொருளும் வெளிவருகிறது.

சிறு குடலில் சிறிதளவு பாக்டீரியா தோன்றி கார்போ ஹைட்ரேட்டுகளை சிதைத்து லாக்டிக், அசெட்டிக், புரொப்பி யானிக், பியூட்டிரிக் அமிலங்களை தோற்றுவிக்கின்றன. பெரும் பாலும் சிறு குடலில் பாக்டீரியாவால் ஆகும் சிதைவு மிகக் குறைவு.

பெருங்குடலில் பாக்டீரியா வாலான சிதைவு பெருமளவில் நடைபெறுகிறது. கார்போஹைட்ரேட்டுகள் பாக்டீரியாவால் சிறைவுற்று ஹைட்ரஜன், மீதேன் கார்பன்டை ஆக்சைடு முதலிய பொருள்களை தோற்றுவிக்கிறது. புரதத்திலிருந்து கார்பாக்சில் தொகுதி பாக்டீரியாவால் நீக்கப்பட்டு நஞ்சுத் தன்மையுள்ள பியூட்ரசீன், காடாவரைன் முதலிய டை அமீன்கள் தோன்றுகின்றன சில சமயங்களில் அமீனோ தொகுதியும் நீக்கப்பட்டு ∴பீனல் போன்றபொருள்கள் தோன்றுகின்றன. டைரமீன், ஹிஸ்டமீன் போன்ற அமீன் களும் தோன்றுகின்றன. இவைகள் முறையே மூளையை ஊக்குவிக்கும், ஊக்கத்தை இழக்க செய்யும் அமீன்களாகும்.

இண்டாக்சில், ஸ்காடாக்சில் (skatoxyl) போன்ற அமீன் கள் உடலிலிருந்து வெளித்தள்ளப்படும் அமீன்களாகும். இவைகள் பாக்டீரியாவின் உதவியாலுண்டான சிதைவுப் பொருள்களல்ல. ஸ்காடாக்சிலே மலத்தின் துர்நாற்றத்திற்கு பொருப்பானது.

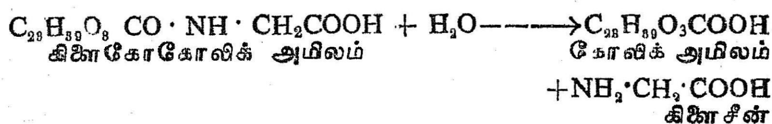
41 — 1 (e) *பித்தநீர்* (Bile)

சாதாரண மனிதன் நாள் ஒன்றுக்கு 500லிருந்து 1200C.C பித்த நீரை சுரக்கிறான். பித்தநீர் இல்லாவிடில் கொழுப்பை ஜீரணிக்க முடியாது. கொழுப்பு ஜீரணிக்காவிடில் மற்ற ஆகாரதுகள்களின் புரப்பரப்பை மூடி அவைகளை என்சைம் களால் பகுக்க முடியாமல் செய்துவிடும். பித்தநீர் சுரப்பு பாதிக்கப்பட்டு குறைந்தால் பெருங்குடலிள்ள அழுகிய பொருளின் அளவு அதிகமாகும்.

பித்தப்பையின் நீர் மஞ்சள் அல்லது பழுப்பு மஞ்சள் அல் லது ஆலிவ் பச்சை நிறமுடையது. வண்ணத்தைக் கொடுக்கும் பொருளான பிலிவர்டின் (biliverdin) பிலிருபின் (bilirubin) முதலியவை இரத்தத்தின் ஹீமோகுளோபினிலிருந்து உண்

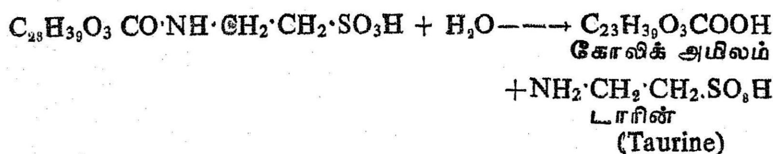
டானவைகளாகும். பித்தநீரில் காப்பர், இரும்பு கால்சியம் கனிம உப்புக்கள், கொலஸ்டிரால் (cholesterol) முதலிய பொருள் கள் வெளித்தள்ளப்படுகின்றன.

பித்தநீர் கசப்பானது. அதில் சோடியம், பொட்டாசியம், கால்சியம் குளோரைடுகளும் பைகார்பனேட்டுகளும் உள. பித்தநீரிலுள்ள பித்தநீர் உப்புக்களே (bile salts) ஜீரணத்தில் முக்கிய பங்கு கொள்ளுகின்றன. இவ்வுப்புக்கள் வீரியமற்ற அமிலங்களும் அமில உப்புக்களும் ஆகும். பித்த நீர் உப்பி லுள்ள முக்கிய அமிலங்கள் கிளைகோ கோலிக் அமிலமும் (glycocholic acid) டாரோ கோலிக் அமிலமும் (Taurocholie acid) ஆகும். இதில் கிளைகோகோலிக் அமிலம் மூன்று மடங்கும், டாரோ கோலிக் அமிலம் ஒருமடங்கும் உள்ளது. இவ்வமிலங் களில் அமீனோ அமிலமும் கோலிக் அமிலமும் பெப்ஸ்டைடு இணைப்பால் இணைக்கப்பட்டுள்ளன.



$$C_{23}H_{39}O_3\,CO\cdot NH\cdot CH_2COOH + H_2O \longrightarrow C_{23}H_{39}O_3COOH + NH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

கிளைகோகோலிக் அமிலம் → கோலிக் அமிலம் + கிளைசீன்



$$C_{23}H_{39}O_3\,CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_3H + H_2O \longrightarrow C_{23}H_{39}O_3COOH + NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2.SO_3H$$

கோலிக் அமிலம் + டாரின் (Taurine)

பித்தநீர் அமிலங்கலங்கள் கொழுப்புகளை பாலமமாக்கி சுலபமாக ஜீரணிக்கச் செய்கின்றன. பித்தநீர் உப்புக்கள் லிபேஸ் என்ற என்சைமை ஊக்குவிக்கின்றன. பித்தநீர் இரப்பை நீரிலிருந்து ஆகாரத்துடன் வந்த அமிலத்தை நடு நிலையாக்குவதிலும் பங்கு கொள்கிறது. பித்தநீரின் முக்கிய பண்பு புறப்பரப்பின் இழுவிசை (surface tension)யை குறைத்து உட்கொள்ளும் பொருள்களை கூழாக்கி ஜீர்ணிக்க வைப்பதே யாகும்.

41 — 1 (f) சுயஜீரணிப்பு (autolysis]

இறந்த பிறகு தசைகள் தானே ஜீரணித்து மென்மையாக வும் நீர்மமாகவும் ஆவதற்கு சுயஜீரணம். (autolysis) எனப் பெயர். இது இறந்த பிறகு நடைபெறும் ஜீரணம்: மாமிசத்தை சிறிது நேரம் தொங்கவிட்டால் சுயஜீரணிப்பால் அதன் ருசி

மாறுகிறது. காதெப்சின் (cathepsin) என்ற சொல்லிலுள்ள என்சைமே இப்புரதப்பகுப்புக்குக் காரணம். பெப்சின், டிரிப்சின், அமீனோ பெப்டியேஸ், கார்பாக்சி பெப்டிடேஸ் என்றவைகளுக்கு சார்பான நான்குவித காதெப்சின்கள் உள.

இம்மாதிரியான சுய ஜீரணம் உயிருள்ள பொழுதும் சுரத்தின் பொழுதும் பட்டினி கிடக்கும் பொழுதும் நடைபெறுகிறது.

41 - 2. *என்சைம்களும் இணை என்சைம்களும்* (enzymes and coenzymes)

என்சைம்கள் கூழத்தன்மையுள்ள, கரையும் வினைவேக மாற்றிகளாகும் (catalysts). உயிருள்ள பொருள்களால் தோற்றுவிக்கப்பட்டாலும் இவைகள் உயிருள்ளவைகளல்ல. இவை குறிப்பான பொருளின் குறிப்பான வினையையே பாதிக்க வல்லவை. 100°C ல் ஈரமுள்ள வெப்பத்தால் என்சைம்கள் அழிக்கப்படுகின்றன. எப்பொருளின்மேல் என்சைம் வினைபுரிகின்றதோ அதை சப்ஸ்டிரேட் (substrate) என்பர்.

நன்குக அறியப்பட்ட என்சைம்களான பிட்யாலின் (ptyalin), பெப்சின், டிரிப்சின், எரெப்சின் முதலியவைகளைத் தவிர மற்ற என்சைம்களை சப்ஸ்டிரேட் பெயருடன் — ஏஸ் -(ase) என்ற சொல்லை சேர்த்து அழைப்பது வழக்கம். உதாரணமாக ஸ்டார்ச்சுவுடன் வினைபுரியும் என்சைம் அமைலேஸ் (amylase) ஆகும். லிபிட்களை (lipids) பகுத்து அவைகளுடன் வினைபுரியும் என்சைம் லைபேஸ் (lipase) ஆகும். மால்ட்டோசுடன் வினைபுரியும் என்சைம் மால்ட்டேஸ் ஆகும். ஒரே பொருளை வெவ்வேறு என்சைம்கள் வெவ்வேறு விதமாக மாற்றலாம். என்சைம்களை கீழ்க்கண்ட வகைகளாகவும் பிரிக்கலாம்.

(a) ஆக்சிடோரிடக்டேஸ் (Oxidoreductase):- இவை ஆக்சிஜனேற்றமும் ஒடுக்கமும் புரியும் என் சைம்கள்.

(b) டிரான்ஸ் ஃபரேசஸ் (Transferase) :- இவை சேர்மத் தொகுதிகளை அல்லது உறுப்புக்களை ஒரு மூலக்கூறுக்கு மாற்றும் இயல்புடயவை. இவை உயிரியல் பொருள்களின் தொகுப்பில் மிக முக்கிய பங்கு கொள்ளுகின்றன.

(c) ஹைட்ரோலேஸ் (hydrolase):- ஜீரணிக்கத் தேவைப்படும் முக்கிய என்சைம்கள் இவ்வகையை சேர்ந்தவை

வேதிப்பிணைப்பு நீருடன் கூட்டு சேர்ந்து உடைந்து பகுக்கிறது.

(d) லயேஸ் (lyase) :— வேதிமாற்றம் நீராற்பகுப்போ, ஆக்சிஜனேற்றமோ ஒடுக்கமோ இல்லாமல் நடைபெற இந்த என்சைம் உதவுகிறது.

(e) ஐசோமரேஸ் (Isomerase) :- சேர்மத்தை ஐசோமராக மாற்ற உதவுகிறது.

(f) லிகேஸ் (Ligase) !— பைரோபாஸ்பேட்டு பிணைப்பை உடைத்து இருமூலக் கூறுகளை கூட்டு சேர்க்க உதவுகிறது.

என்சைமின் வினை

என் சைம் வினையை கீழ்க்கண்டவாறு எழுதலாம்.

சப்ஸ்டிரேட் 1 + என்சைம் ——→ என்சைம் — சப்ஸ்டிரேட் அணைவு

என்சைம் — சப்ஸ்டிரே அணைவு + சப்ஸ்டிரேட் 2 ——→ வினைபொருள் + என்சைம்.

மற்ற வேதிச் சேர்மங்களை பண்பறி, அளவறிபகுப்பு முறையால் அறிவதைப் போல் என்சைம்களை அறிய முடியாது. அவைகளின் வினைவேகமாற்றத்தின் ஈடுபாடிலிருந்தே அறியலாம். உதாரணமாக எடுத்துக்கொண்டபொருள் அமைலேஸ் என்சைமா வென்பதை அறிய அதை ஸ்டார்ச்சுடன் சேர்த்து 37°Cல் வைத்திருந்தால் சர்க்கரை விளையும். அதே நடு நிலைக் கரைசலை கொதிக்க வைத்தால் வினை நின்றுவிடும். இவ்விரு தோற்றப்பாடிலிருந்து எடுத்துக் கொண்ட பொருள் என்சைமாகத் தானிருக்கவேண்டுமென்று முடிவெடுக்கலாம்.

70 என்சைம்களுக்குமேல் படிக புரதங்களாக பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. சில சமயங்களில் இயற்கையாக கிடைக்கும் என்சைமுக்கும் பிரித்தெடுத்தபடிக புரதத்திற்கும் வேறுபாடு அதிகம். என்சைமுக்கும் சாதாரண . வினைவேக மாற்றிக்குமுள்ள முக்கிய வேறுபாடு என்சைம்கள் குறிப்பிட்ட பொருள்களை மாத்திரம் குறிப்பிட்ட தொகுதியை மாத்திரம் தாக்கும் சக்திவாய்ந்தவை. பூட்டில் சாவி பொருந்துவது போல் என்சைம் — சப்ஸ்டிரேட் அணைவு ஒரு குறிப்பிட்ட பிணைப்புக்கும் என்சைக்கும் இடையில் தோன்றுவதே இதற்கு காரணம்.

என்சைமுக்கு ஸப்ஸ்டிரேட்டுக்கு மிடையிலுண்டாகும் வினை கீழ்க்கண்ட சூழ்நிலைகளை சார்ந்ததாகும்.

(a) தொடுகை (contact)

ஜீரணித்தல் விரைவாக நடக்க ஆகாரமும் என்சைமும் நன்றாக கலந்திருக்க வேண்டும். என்சைகள் சூழ்நிலையிலிருப்பதால் ஜீரணித்தலில் பரப்புக் கவர்ச்சி முக்கிய பங்குகொள்ளுகிறது.

(b) *அடர்வு*

சிறிய அளவு என்சைம் அதிக அளவிலுள்ள சேர்மத்தின் மாற்றத்தை கொண்டு வருகிறது. இருப்பினும் என்சைமின் அளவு அதிகமாகவிருப்பின் வினை வேகமாக நடைபெற்று விரைவில் வினைமுடிவுறுகிறது. என்சைமின் அளவுமாறாதிருக்கும் பொழுது சப்ஸ்டிரேட்டின் அளவு அதிகமாகவிருந்தால் வினை வேகமும் அதிகமாகவுள்ளது. இவ்வினைவேக அதிகரிப்பு குறிப்பிட்ட அளவு சப்ஸ்டிரேட்டுவரை நடைபெறுகிறது. சப்ஸ்டிரேட்டின் அடர்வை மிக அதிகமாக்கினால் வேகம் மாறா நிலையை அடைகிறது. இவ்வேகம் மேல்மட்ட (maximum) வினைவேகமாகும். இம்மேல்மட்ட வரம்பை மைகெலிஸ் மாறிலி (Michaelis canstant). K_m என்பர்.

(c) *வெப்பநிலை*

சாதாரண வேதிவினைகள் 10°C வெப்பநிலை அதிகரிப்புக்கு தனது வினைவேகத்தை இரட்டிப்போ, மும்மடங்கோ ஆக்கிக் கொள்கின்றன. என்சைம்வினையில் அம்மாதிரியானமாற்றத்தை காணமுடியாது. வெப்பநிலையை அதிகரித்தால் என்சைம் வினையின்வேகமும் அதிகரிக்கிறது. ஆனால் என்சைமின் ஆற்றல் சிறிது சிறிதாக குறைய ஆரம்பிக்கிறது. பாலிபெப்டைடு அமைப்பில் மாற்றமேற்பட்டு என்சைம்— சப்ஸ்டிரேட்டு அணைவுதோன்றுவதில் தடை ஏற்படுகிறது. ஒவ்வொரு என்சைமுக்கு ஒருவித குறிப்பிட்ட வெப்பநிலை (optimum temperature) உண்டு. மிருகங்களில் இது 40°C ஆகும். தாவரங்களில் 60°C ஆகும். வெப்பநிலையை குறைத்தால் வினைவேகம் குறைந்து 0°Cல் வினைவேகம் நின்று விடுகிறது.

(d) *ஹைட்ரஜன் அயனியின் அடர்வு*

அதேவினையை வெவ்வெறு என்சைம்கள் வெவ்வேறு pHல் புரிகின்றன. என்சைமுக்கு தகுந்த pH இல்லாவிடில் என்சைமின் வினை நின்றுவிடும். எடுத்துக்காட்டாக பெப்சின்

(pepsin) என்ற என்சைம் அமில ஊடகத்தில்தான் தன் வினையை புரியமுடியும். ஊடகத்தை கார நிலைக்கு கொண்டு வந்தால் பெப்சினின் வினை நின்றுவிடும். டிரிப்சின் (Trypsin) என்ற என்சைம் காரக்கரைசலில் தான் தன்வினையைபுரியும். அமிலக்கரைசலில் அதனுல் புரதத்தை ஜீரணித்தல் இயலாது. ஒவ்வொரு என்சைமும் அதற்கே உறிய குறிப்பிட்ட pH (optimum pH) மதிப்புள்ள கரைசலில்தான் அதிக வினையை புரிகிறது. சில மேற்கொள்கள் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

என்சைமின் வகை	என்சைம்	குறிப்பிட்ட மதிப்பு
புரொட்டியேஸ் (protease)	பெப்சின்	1·5
	டிரிப்சின்	8·0
	எரிப்சின்	7·7
அமைலேஸ்	பிட்யாலின்	6 9
	பான்க்கிரியாடிக்	7·0
	மால்ட்	5·2
லிப்பேஸ்	பான்க்கிரியாடிக்	8 0
	காஸ்டிரிக் (gastric)	6·0

(c) *வீரியமூட்டுபவை* (activators)

வீரியமூட்டுபவையில்லாவிடில் என்சைம் சுறு சுறுப்பாக வினைபுரியாமல் மந்தமாக வினைபுரியும். வீரியமூட்டுபவை, கனிம அயனிகளாகவுமிருக்கலாம். கரிமசேர்மங்களாகவுமிருக்கலாம். வீரியமூட்டும் கரிமசேர்மங்களை இணை என்சைம்கள் —(co enzymes) என்று அழைப்பதுண்டு. சில வீரியமூட்டும் என்சைம்களை கினேசுகள் (Kinases) என்பர், வீரியமூட்டும் முக்கிய கனிம அயனிகள் Cl^-, Mg^{2+}, Ca^{2+}

(f) *வீரியம் நீக்குபவை*

மெர்குரி வெள்ளி, தங்க உப்புக்கள் வீரியம் நீக்குபவைகள். ஆக்சிடேசு என்சைம்கள் சயனைடுகளால் வீரியம் இழக்கின்றன. குளோரோ ஃபார்ம்; கிளிசரால், கைமால் முதலியவை வீரியம் நீக்குபவைகளாக பயன் படுகின்றன. டொலுவீனுனது என்சைம்களுடன் யாதொரு வினையையும் கொடுப்பதில்லை, ஆல்டிஹைடுகள் என்சைம்களை அழித்து விடுகின்றன. —SH தொகுதியையுடைய —SH என்சைம்கள் மெர்குரிக் குளோரைடுவால் வீரியம் இழக்கின்றன.

சல்ஃபனமைடு சில பாக்டீரியாக்களை நீக்குவதை போட்டியிடும் வீரியம் நீக்கலால் ஏற்படுகிறது என்பர். சிலபாக்

டீரியாக்களுக்கு p-அமினோபென் சாயிக் அமிலம் தேவைப்படுகிறது. அதன் உதவியால் ஃபோலிக் அமிலத்தை (folic acid) தொகுக்கிறது. சல்ஃபனமைடு p-அமினோபென் சாயிக் அமிலத்துடன் போட்டியிட்டு பாக்டீரியாவுடன் சேருவதால் ஃபோலிக் அமிலத்தின் விளைச்சல் தடைபடுகிறது.

இணை என்சைம்கள் (coenzymes)

என்சைம்களைவிட இணை என்சைம்கள் பரவலாக வினைபுரியும் தன்மையுடையவை. ஒரே இணை என்சைம் பல என்சைம்களை ஊக்குவிக்கும் தன்மையுடையதாகவிருக்கும். சப்ஸ்டிரேட்டுடன் என்சைமின் புரதப்பகுதி முழுவதும் பிணைக்கப்படுகிறது. இணை என்சைமும் புரதப்பகுதியுடன் இணைந்திருக்கிறது. சப்ஸ்டிரேட்டுடன் சேருவதால் விடுபட்ட அணு அல்லது தொகுதியை இணை என்சைம் எடுத்துக் கொள்ளுகிறது.

முக்கிய இணை என்சைம்களாவன :—

(a) நிகோடினமைடு அடினைன் டை நூக்ளியோடைடு (nicotinamide adenine dinucliotide or NAD or coenzyme I). இது ஹைட்ரஜனை நீக்கும் என்சைம் வினைகளில் ஹைட்ரஜன் ஏற்பியாக வினைபுரிகிறது.

(b) நிகோடினமைடு அடினைன் டைநூக்ளியோடைடு பாஸ்பேட் (Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate or NADP or coenzyme II). இதன் வினை NADயை ஒத்தது.

(c) ஃபிளாவின் மானோ நூக்ளியோடைடு (flavin mononuclotide or FMN)வும் ஃபிளாவின் அடினைன் டைநூக்ளியோடைடு (flavin adenine dinucleotide or FAD)வும். இவை ஹைட்ரஜன் ஏற்பியாக ஆக்கிஜன் ஏற்ற ஒடுக்க Red-ox) வினைகளில் ஈடுபடுகின்றன. ஹைட்ரஜனை சைட்டோகுரோமுக்கு (cytochrome) மாற்றபயன்படுகிறது.

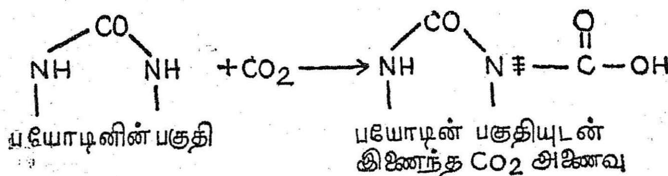
(d) இணை என்சைம்-A (coenzyme-A or CO A). இவ்விணை என்சைம் அமைப்பில் அடினோசைன் டிரை பாஸ்பேட்டு (Adenosine triphosphate) பான்ட்டோதனேட்டு (pantothenate), β-மெர்காப்பட்டோ எத்தனுல் அமீன் (β-Mercaptoethanalamine) என்ற மூன்று சேர்மங்களும் பிணைக்கப்பட்டுள. இவ்விணை என்சைம் அசைல் தொகுதிகளை ஒரு இடத்திலிருந்து மற்றொரு இடத்திற்கு மாற்ற உதவுகிறது. கொழுப்பு அமிலங்

கள் தொகுப்பிலும், பைருவிக் அமிலத்தை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்வதிலும் COA பயன்படுகிறது. COA அசைல் தொகுதியை தயோல்தொகுதியால் ஏற்கிறது. HS—X என்பதை COA' என எடுத்துக்கொண்டால் அசெட்டைல் தொகுதியுடன் சேர்ந்த சேர்மம் $CH_3 \cdot CO \cdot S—\times$ ஆகும். இது ஒரு மீள்வினை.

(e) தயமீன் பைரோபாஸ்பேட்டு (Thiamine pyrophosphate or cocarboxylase) கீட்டோதொகுதி இடமாற்றத்திலும், ஆக்சிஜனேற்றத்தாலேற்படும் கார்பாக்சி தொகுதி நீக்கத்திலும் பயன் படுகிறது.

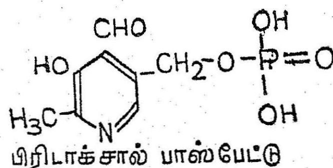
(f) லிபாயிக் அமிலம் (Lipoic acid). இந்த இணை என்சைமின் வினை COAயுடன் சேர்ந்தே எப்பொழுதும் உள்ளது. இதை இணை என்சைம் என்று குறிப்பாக கூறுவதில்லை.

(g) பயோடின் (Biotin or Coenzyme R). கார்பாக்சில் ஏற்றம் வினைகளில் இவ்விணை என்சைம் பயன்படுகிறது. கார்பன்டை ஆக்சைடுவை இடமாற்றம் செய்கிறது.



(h) பிரிடாக்சால் பாஸ்பேட்டு (pyridoxal phosphate) :

இது வைட்டமின் B_6ன் வழிப்பொருள். அதன் முக்கிய வினை அமினோ தொகுதியை இடம்விட்டு இடம் மாறச் செய்வதேயாகும்.



(i) டெட்ராஹைட்ரோ ஃபோலிக் அமிலம் (Tetrahydrofolic acid).

β-வைட்டமின் கூட்டத்தைச் சேர்ந்த ∴போலிக் அமிலத்தின் வழிப்பொருளாகும். பியூரின்கள், பிரிமிடின்கள், அமீனோ அமிலங்கள் முதலியவைகளின் தொகுப்பில்பயன்படுகிறது. ∴பார்மேட்டு தொகுதியை இடம் விட்டு இடம்மாற உதவும் இணை என்சைமாகும்.

(j) குளுட்டாதயோன் (glutalthione): கிளைகால் பகுப்பில் (glycolysis) ஈடுபட்டிருக்கும் இணை என் சைமாகும்.

குளுட்டாதயோனையும், லிபாயிக் அமிலத்தையும் தவிர மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள. எல்லா இணை என்சைம்களும் வைட்டமின் β-காம்ப்ளெக்சை (β-complex) சார்ந்தவைகளாகும்.

41 — 3. *வைட்டமின்கள்* (Vitamins)

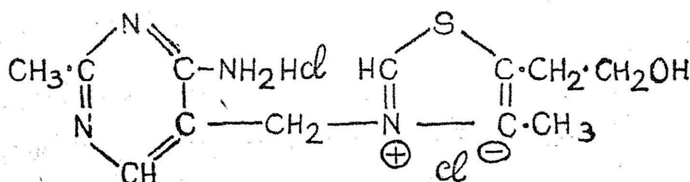
இளம் வயதிலுள்ள பிராணிகளுக்கு, உணவாக, தூய்மையாக்கப்பட்ட கார்போஹைட்ரேட்டு. கொழுப்பு, புரதம், கனிம உப்புக்கள், நீர் முதலியவைகளை மாத்திரம் கொடுத்தால், வளர்ச்சி குன்றி சில நாட்கள் கழித்து இறக்கின்றன, ஹாப்கின்ஸ் என்பவர் (1906-1912) பாலில் வளர்ச்சிக்கு வேண்டிய பொருள்களிருக்கின்றன. ஆகையால்தான் பாலை உட்கொண்டால் இளம் பிராணிகள் இறப்பதில்லை யென்பதை கண்டிறிந்தார். சாதாரணமாக உட்கொள்ளும் கார்போஹைட்ரேட்டு, கொழுப்பு, புரதம், கனிம உப்பு, நீர் முதலியவைகளைத் தவிர மிகச் சிறிய அளவில் வளர்ச்சிக்கு வேண்டிய மற்ற சில பொருள்கள் உணவுடனிருக்க வேண்டுமென்பதை ஆஸ்பரன் (Osborne), டேவிஸ் (Davis) முதலியோர் உறுதிப்படுத்தினர். இவைகளை உணவு ஹார்மோன்கள் என்றும் அவசிய அமீன்கள் (vital amines) என்றும் கூறினர். அவையெல்லாம் காரத்தன்மையுள்ள அமீன்களல்ல வென்பது பின்னர் தெரியவந்தது. இருப்பினும் வைட்டமின் (vitamin) என்ற பெயர் நிலைத்தது. வெவ்வேறு பிராணிகள் வெவ்வேறு அளவில் வைட்டமின்களை நாடுகின்றன. வைட்மின்கள் எல்லா பிராணிகளுக்கு உணவுடனிருக்கவேண்டிய அவசியமில்லை யெனவும் தெரியவந்தது. தற்பொழுது சுமார் நாற்பது வைட்டமின் (vitamins) களிருப்பதாக கணக்கிட்டிருக்கிறார்கள். முக்கிய வைட்டமின்கள் A, B, C, D, E, K, வைட்டமின்களாகும். இவைகளில் B வைட்டமினும் C வைட்டமினும் நீரில் கரைபவை. A, D, E, K வைட்டமின்கள் கொழுப்பு எண்ணெயில் கரைபவை.

41-3. (a) *நீரில் கரையும் வைட்டமின்கள் — B வைட்டமின்*

இவ்வகையில் B வைட்டமினும் C வைட்டமினும் சேர்ந்தவைகளாகும். C வைட்டமினை ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் (ascorbic acid) என்றும் கூறுவர். வைட்டமின் Bயை சேர்ந்தவை வைட்டமின் B_1 (தயமின்), வைட்டமின் B_2 (ரிபோஃபிளாவின்), நிக்கோடினிக் அமிலம் (நயாசின்), வைட்டமின் B_6 (பிரிடாக்சின்), பான்டோதெனிக் அமிலம் (Pantothenic acid), பயோடின், ஃபோலிக் அமிலம், வைட்டமின் B_{12} (கோபாலனின்) முதலியவைகளாகும். எலிகள் வைட்டமின் B-வகையை சேர்ந்த அனேக வைட்டமின்களை உணவுப் பாதையின் இறுதியில் பாக்டீரியாவின் உதவியால் தொகுத்துக்கொள்ளுகின்றன. மனிதனின் பெருங்குடலிலுள்ள மலத்தில் வைட்டமின் B_1, ரிபோஃபிளாவின், நிக்கோடினிக் அமிலம் முதலியவை பாக்டீரியாவின் உதவியால் தொகுக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொன்றின் அளவும் மனிதனுக்கு மனிதன் வேறுபடுகிறது.

(i) *வைட்டமின் B_1 (தயமின்)*

வைட்டமின் B_1 பெரி–பெரி (beri-beri) என்ற நோயை தடுக்கவும் போக்கவும் வல்லது. இந்நோயால் சில சமயங்கள் உடலின் ஒரு பாகம் உணர்ச்சியற்றும் (paralysis) போய்விடும். B_1 இல்லாவிடில் லாக்டிக் அமிலம் மூளையில் அதிகமாக சேர்ந்துவிடுகிறது. தயமின் பைரோபாஸ்பேட் ஒரு இணை என்சைம். கார்பாக்சில் தொகுதியை நீக்கும் வினைகளில் இந்த என்சைம் ஈடுபடுகிறது. வைட்டமின் B_1ல் பிரிடீன் வளையமும் கந்தகமும்



தயமின் குளோரைடு ஹைட்ரோகுளோரைடு
வைட்டமின் B_1

நைட்ரஜனும் உள. நீரில் கரைவதால் நீருடன் கொதிக்க வைப்பதால் இவ்வைட்டமின் இழக்கப்படலாம். ஆனால் சாதாரண சமையலின் வெப்பத்தில் கெடுவதில்லை. யீஸ்ட்டிலும் (yeast), பச்சை கறிகாய்களிலும், மாமிசத்திலும், முட்டையிலும் இந்த வைட்டமின் காணப்படுகிறது. சாதாரண தானி

யங்களின் (அரிசி, கோதுமை) உட்கருவில் கிடைப்பதால் தானியங்களை வெண்மையாகவும் பளபளப்பாகவும் தீட்டினால் வைட்டமின் இழக்கப்படுகிறது.

(ii) *ரிபோஃபிளாவின்* (Riboflavin) வைட்டமின் B_2

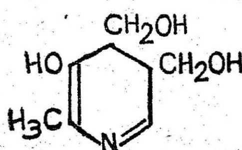
காலில் பலஹீனம், கண், வாய் ஓரங்களில் வெள்ளை முதலியவை B_2 இல்லாததால் ஏற்படுகிறது. தோலைப்பற்றிய சில வியாதிகளும் இதன் குறைவால் ஏற்படுவதுண்டு. சமையலில் இந்த வைட்டமின் அழிவதில்லை.

(iii) *நிகோட்டினிக் அமிலம் அல்லது நயாசின்* (Nicotinic acid or niacin)

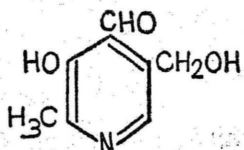
ஜீரணமாதலில் தடையும், தோல் வியாதிகளும் நயாசினின் பற்றுக்குறையால் வரும் வியாதிகளாகும். ஈஸ்ட்டிலும், அரிசி மேலுறையிலும், மீன், பால், உருளைக் கிழங்கு, கடலை முதலியவைகளிலும் காணப்படுகிறது, கல்லீரலிலும் (liver) காணப்படுகிறது. நயாசின், பெல்லக்ரா (pellagra) என்ற வியாதியை தடுக்கிறது.

(iv) *பிரிடாக்சின் அல்லது வைட்டமின்* B_6 (Pyridoxin or vitamin B_6) $C_8H_{11}O_3N$

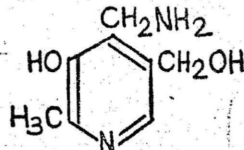
பிரிடாக்சின் குறைவால் பெல்லக்ரா போன்ற தோல் வியாதிகள் தோன்றுகின்றன. பிரிடாக்சின் என்பது 3-ஹைட்ராக்சி —4, 5-டை ஹைட்ராக்சி மெத்தில் —2-மெத்தில் பிரிடீன். சில பிராணிகளில் பிரிடாக்சின், பிரிடாக்சால், பிரிடாக்சமீன் முதலிய மூன்றும் காணப்படுகின்றன. இவை ஒன்றுக்கொன்று



பிரிடாக்சின்
(pyridexin)



பிரிடாக்சால்
(Pyridoxal)



பிரிடாக்சமீன்
(Pyridoxamine)

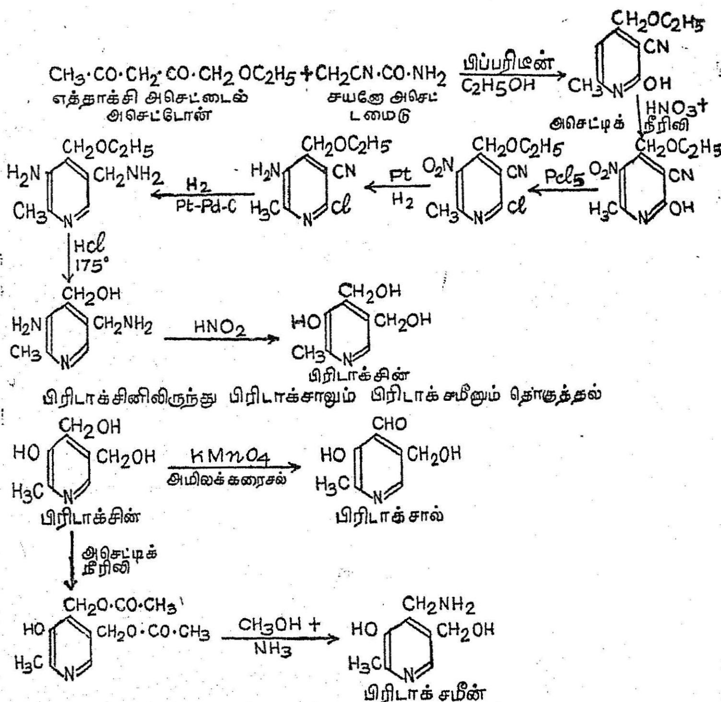
இடமாறும் தன்மையுடையவை. ஈஸ்ட், கல்லீரல், மாமிசம் தானிய வகைகள் முதலியவைகளில் கிடைக்கின்றன. பிரிடாக்சால் பாஸ்பேட்டு ஒரு இணை என்சைமாக பல என்சைம்களுடன் பணிபுரிகிறது. டைரோசின், குளூட்டாமிக் அமிலம்

ஹிஸ்ட்டிடீன் (hystidine) முதலிய அமினோ அமிலங்களின் கார்பாக்சி தொகுதி நீக்கத்தில் (decarboxylation) இணை என்சைமாக பயன்படுகிறது.

தற்பொழுது பிரிடாக்சின், பிரிடாக்சால், பிரிடாக்சமீன் முதலிய மூன்றினையுமே சேர்த்து வைட்டமின் B_6 என்று கூறுவது வழக்கத்திலிருக்கிறது.

பிரிடாக்சினின் தொகுப்பு

ஹாரிஸ் என்பவரும் போல்கர் என்பவரும் 1939 ஆம் ஆண்டில் பிரிடாக்சினை தொகுத்தனர். எத்தாக்சி அசெட்டைல் அசெட்டோனும் சயனோ அசெட்டமைடுவும் துவக்கப் பொருள்களாக எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டன.

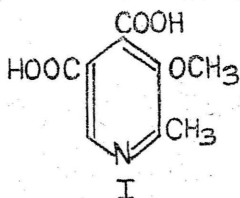


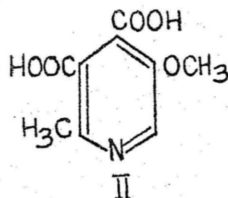
வினைகளும் பண்புகளும்

பிரிடாக்சின் வீரியமற்ற காரமாக நடந்து கொள்ளுகிறது. பிரிடாக்சின் ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் வண்ணத்

தைக் கொடுப்பதால் ஃபீனல் தொகுதியிருப்பது தெளிவாகிறது. புற ஊதா உட்கவர் நிறமாலையை சோதித்திடில் 3-ஹைட்ராக்சி பிரிடின் போன்றதாகவுள்ளது. டையசோ மீத்தேனுடன் வினை புரிந்து ஒற்றை மெத்தில் ஈதரைக் கொடுக்கிறது. இதை அசெட்டைலேற்றம் செய்தால் டை அசெட்டைல் வழிப் பொருள் கிடைக்கிறது. இது ஒரு ஃபீனல் ஹைட்ராக்சி தொகுதியையும் இரு ஆல்கஹால் ஹைட்ராக்சி தொகுதிகளையும் காட்டுகிறது, பிரிடாக்சினின் மெத்தில் ஈதரை கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் மெதுவாக ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மெத்தாக்சி பிரிடீன் டிரை கார்பாக்சிலிக் அமிலம் கிடைக்கிறது. இந்த அமிலம் ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தை கொடுப்பதால் பிரிடீன்-2-கார்பாக்சிலிக் அமில அமைப்பு இருத்தல் வேண்டுமெனத் தெரிறது.

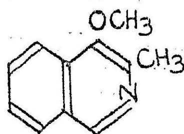
பிரிடாக்சின் மெத்தில் ஈதரை பேரியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் டைகார்பாக்சிலிக் அமிலமொன்று $C_9H_9O_5N$ என்ற வாய்பாடுடன் விளைந்தது. இது ஃபெர்ரஸ் சல்ஃபேட்டு கரைசலுடன் சிவப்பு நிறத்தை கொடுக்கவில்லையாதலால் 2-இடத்தில் கார்பாக்சி தொகுதியில்லை. மேலும் இந்த டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் சுலபமாக நீரிலியை கொடுக்கிறது, ரிசார்சினலுடன் உருக்கினல் தாலினை (phthalein) கொடுக்கிறது. ஆகையால் இரண்டு கார்பாக்சில் தொகுதிகளும் ஆர்த்தோ இடத்தில் இருக்கவேண்டும். இந்த அமிலத்தில் மெத்தில் தொகுதியிருப்பதாகவும் தெரிகிறது. கார பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டு கரைசலால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்யும்பொழுது இந்த மெத்தில் தொகுதியும் ஆக்சிஜனேற்றமடைந்து கார்பாக்சி தொகுதியாக மாறி இருக்கவேண்டும். இவ்வினைகளிலிருந்து டைகார்பாக்சி சேர்மத்தின் அமைப்பு கீழுள்ள இரண்டு அமைப்புகளில் ஒன்ருக இருத்தல் வேண்டும்.



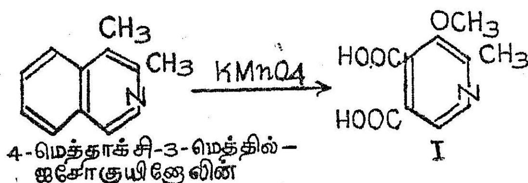


அமைப்பு I தான் சரியான அமைப்பு என கீழுள்ள வினையிலிருந்து தெளிவுபட்டது. 4-மெத்தாக்சி —3-மெத்தில்—ஐசோ

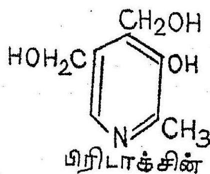
குயினோலின் ஒரு தொகுக்கப்பட்ட, அமைப்பு தெரிந்த சேர்மம். அதன் அமைப்பு கீழ்வருமாறு.



இச்சேர்மத்தை பொட்டாசியம் பர்மாங்கனேட்டுவால் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் மேலே கிடைக்கப் பெற்ற அதே டைகார்பாக்சிலிக் அமிலம் $C_0H_9O_5N$ கிடைக்கிறது. ஆகை யால் இதன் அமைப்பு I வது அமைப்பாகத்தானிருக்க முடியும்.



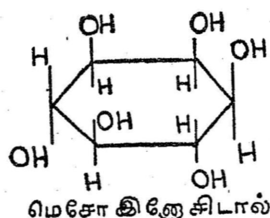
மேலே கூறப்பட்ட வினைகளிலிருந்து பிரிடாக்சினின் அமைப்பு கீழ்வருமாறு என தீர்மானிக்கப்பட்டது. இது தொகுப்பிலிருந்து உறுதிப்படுத்தப்பட்டது.



பிரிடாக்சின்

(v) p-அமீனோ பென்சாயிக் அமிலம்

இது பாக்டீரியா வளர்ச்சிக்கு தேவை.

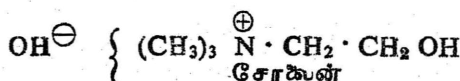


மெசோ இனோசிடால்

(vi) ***மெசோ இனோசிட்டால்*** (mesoinositol) என்ற மற்றொரு B வைட்டமின் கூட்டத்தை சேர்ந்த பொருள் வளர்ச்சிக்கு தேவையானது.

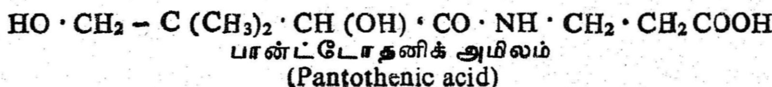
(vii) ***சோலின்*** (choline)

இது ஆகாரத்தில் இல்லாவிடில் கல்லீரல் தடித்து விடுகிறது.



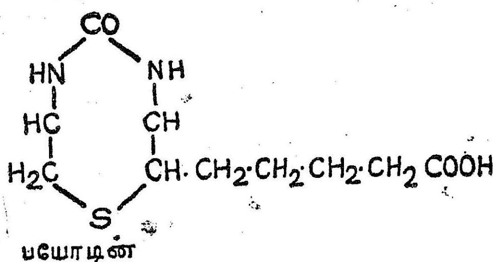
(viii) ***பான்டோதனிக் அமிலம்*** $C_9 H_{17} O_5 N$

பான்ட்டோதனிக் அமிலம் இணை என்சைம் A-ன் பகுதியாகும். COA அசைல் தொகுதியின் இடமாற்றத்தில் ஈடுபடும் இணை என்சைமாகும். ஈஸ்ட்டு, கல்லீரல், முட்டை, கடலை முதலியவைகளில் கிடைக்கிறது. அனேக பழங்களிலும் காய்களிலும் இருப்பதில்லை. β-அலனைன் என்ற அமீனோ அமிலமும் α γ-டை ஹைட்ராக்சி $\beta\beta$-டை மெத்தில் பியூட்டிரிக் அமிலமும் சேர்ந்த பாலிபெப்டைடு போன்ற சேர்மமாகும் இது.



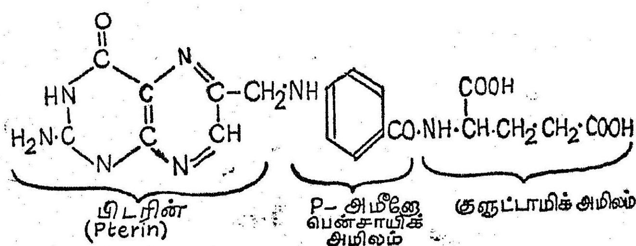
(ix) ***பயோடின்*** (Biotin)

முட்டையின் வெள்ளையை அதிகமாக உட்கொண்டால் ஒருவித தோல் வியாதி வருகிறது. இது பயோடின் என்ற இணை என்சைமை முட்டை வெள்ளை அதிகமாக எடுத்துக் கொள்வதால் ஏற்படுகிறது. இதுவும் ஈஸ்ட்டு, கல்லீரல், முட்டை முதலியவைகளில் கிடைக்கிறது. இது கார்பாக்சிலேற்றத்திற்கு பயன்படும் இணை என்சைம் ஆகும். இதன் உள்ளமைப்பில் இரண்டு ஐந்துறுப்பு வளையங்களிருக்கின்றன.



(x) *ஃபோலிக் அமிலம்* (folic acid)

கல்லீரலிலும், பச்சை இலைகளிலும் காணப்படுகிறது. இது க்சான்த்தோபிடரின் (xanthopterin) என்ற மஞ்சள் வண்ணப் பொருளின் வழிப்பொருளாகும். இதன் மூலக்கூறுவில் பிடரின், p-அமீனோ பென்சாயிக் அமிலம், குளூட்டாமிக் அமிலம் முதலிய மூன்றும் இணைந்திருக்கின்றன. இது குடலிலுள்ள பாக்டீரியாவால் தொகுக்கப்படலாமென நம்பப்படுகிறது. பெரிய சிவப்பு செல்களால் உண்டாகும் (macrocytic) சோகைக்கு (anaemia) மருந்தாகப் பயன்படுகிறது.



(xi) *வைட்டமின்* B_{12} (Cobalamin)

வைட்டமின் B_{12} ஒரு சிவப்பு படிக சேர்மம். இதில் 4·5% கோபால்ட் இருக்கிறது. ஃபோலிக் அமிலம் இரத்தச் சோகையை தடுக்கிறது. கோபாலமின் இரத்தச் சோகையையும், சோகையால் ஏற்படும் நரம்பின் கேட்டையும் தடுக்கிறது. கோபாலமினின் மூலக்கூறு பெரியது, 63 கார்பன் அணுக்களையுடையது. கோபால்ட் அணுவுடன் சயனோ தொகுதியொன்று பிணைந்திருக்கிறது. ஆறு அமைடு தொகுதிகள் உள. பால், கல்லீரல், முட்டை, மீன், இறைச்சிகளில் இருக்கிறது. வைட்டமின் B_{12}ன் மற்றொரு முக்கிய பணி ரிபோநூக்ளியோடைடுவை

டிஆக்சிரிபோநூக்ளியோடைடுவாக (deoxyribonucleotide) மாற்றுவதாகும்.

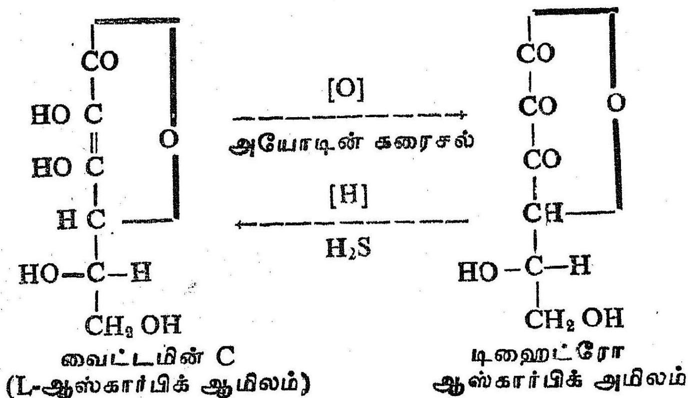
41-3 (b). *வைட்டமின் C (L-ஆஸ்கார்பிக் அமிலம்)*

ஸ்கர்வி (scurvy) என்ற நோய் வைட்டமின் C உணவில் இல்லாவிடில் தோன்றுகிறது. இவ்வியாதியால் பல்லீரல் வீக்கமடைகிறது. பல் ஆடத் தொடங்குகிறது, எலும்பு கடினத் தன்மை பெறுகிறது, உடலும் பலமிழந்து காணப்படுகிறது. 3, 4 மாதங்கள் வைட்டமின் Cயை ஆகாரத்துடன் சேர்க்காவிடில் உயிருக்கே ஆபத்து நேரிடும். வைட்டமின் C உடலின் ஆக்சிஜன் ஏற்ற ஒடுக்க வினையில் ஈடுபடுவதாகக் கொள்ளப்படுகிறது. எல்லா பிராணிகளும் வைட்டமின் C இல்லாததால் துன்புறுவதில்லை. மனிதனும் குரங்கும் வைட்டமின் C இல்லாவிடில் நோய்க்கு இலக்காகிறார்கள். சாதாரண மனித இரத்தத்தில் 100 க. செ. மீ.க்கு 0·6 லிருந்து 1·5 மி.கி. வீதம் வைட்டமின் C இருக்கிறது. இரத்தத்தின் வெள்ளை செல்களில் அதிகமாகவும் சிவப்பு செல்களில் குறைந்தும் காணப்படுகிறது. மனிதனின் உடலில் ஏற்படும் காயம் ஆறுவதற்கும், முறிந்த எலும்பு கூடுவதற்கும் வைட்டமின் C தேவை. நாளுக்கு 40 மி. கிராம் மனிதனுக்கு தேவைப்படுகிறது. 20 மி. கிராமுக்கும் குறைந்து உட்கொண்டால் காயத்தின் வடு பெரிதாகவும் மெலிந்தும் காணப்படும்.

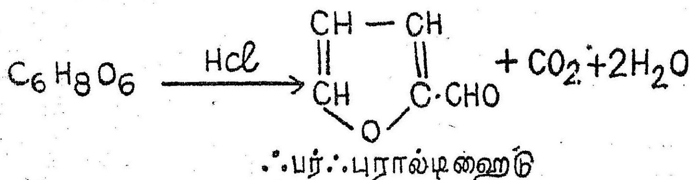
1928 ஆம் ஆண்டில் வைட்டமின் C ஆனது செண்ட்-கியார்கி (szent-Gyorgyi) என்பவரால் பிரித்தெடுக்கப்பட்டது. அவர் சிறுநீரகத்திற்கு மேலுள்ள சுரப்பியிலிருந்து பிரித்தார். அவருக்கு பிறகு ஆரஞ்சு சாற்றிலிருந்தும், முட்டைகோசிலிருந்தும் (cabbage) பிரித்தெடுக்கப்பட்டது, 1933ல் தொகுக்கப்பட்டு ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் என்ற பெயர் கொடுக்கப்பட்டது.

இயற்கையில் கிடைக்கும் ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் ஒளியை இடம் சுழற்றும் (L-) தன்மையது. இது D-ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தைவிட வீரியம் மிகுந்தது. ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் படிகத் தன்மையுடையது. ஃபெஹ்லிங் கரைசலை சாதாரண வெப்பநிலையிலேயே ஒடுக்குகிறது. தசை நார்களில் ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் சுலபமாக டிஹைட்ரோ ஆஸ்கார்பிக் அமிலமாக மாறுகிறது. இது ஒரு மீள் வினை. பின்காப்பர் உப்புக்களின் உதவியாலும் வெப்பத்தாலும் மேலும் ஆக்சிஜனேற்றம் அடைகிறது. இந்த ஆக்சிஜனேற்றம் ஒரு மீளா வினையாகும் pH

6·8க்கும் கீழ் ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் நிலைத்தன்மையுடையது. அதற்கு மேல் காரக்கரைசலில் வெப்ப நிலையிலும் சிதையும் தன்மையது.



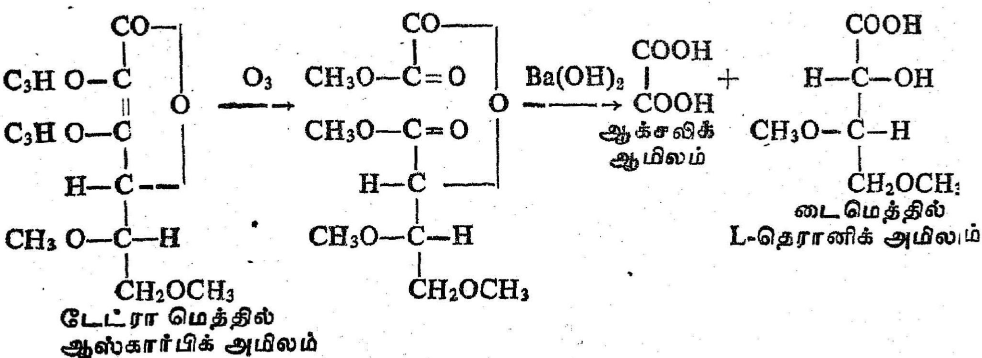
மோனோசோடியம் உப்பைத் தருகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் ஊதா நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. ஃபினைல் ஹைட்ரசீனுடன் ஃபினைல் ஹைட்ரசோன் சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. ஷிஃப்வினை (Schiff reaction) கொடுக்காததால் ஆல்டிஹைடு தொகுதி இல்லையெனக் கொள்ளலாம். ஹைட்ரோ குளோரிக் அமிலத்துடன் சேர்த்து கொதிக்க வைத்தால் ஃபர்ஃபுரால்டிஹைடுவைத் (furfuraldehyde) தருகிறது.



டையசோ மீத்தேன் ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்துடன் வினை புரிந்து டைமெத்தில் ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தைக் கொடுக்கிறது. இந்த வழிப்பொருள் நடுநிலையுள்ளது. நீரிய சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் சிதையாமல் கரைகிறது. சோடியம் உப்பைத் தருகிறது. இதிலிருந்து லாக்டோன் தொகுதி பிரிந்து சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலில் கரைந்து சோடியம் உப்புவைத் தருகிறது என்பது தெரிகிறது. டைமெத்தில்

வழிப்பொருளை மெத்தில் அயோடைடுவால் நீரற்ற சில்வர் ஆக்சைடுவின் முன்னிலையில் மெத்திலேற்றம் செய்தால் மேலும் இரண்டு மெத்தில் தொகுதிகள் மூலக்கூறுவினுள் புகுகின்றன. இறுதியாகக் கிடைத்த விளைபொருளிலுள்ள நான்கு மெத்தில் தொகுதிகளும் ஈதராகவே இருக்கின்றன. இதிலிருந்து இரண்டு ஈனுல் தொகுதிகளும். இரண்டு ஆல்கஹால் தொகுதிகளும் இருப்பதாக கொள்ளவேண்டியிருக்கிறது.

டெட்ரா மெத்தில் சேர்மத்தை ஓசோன் பகுப்பு முறைக்கு உட்படுத்தினுல் பகுபடாமல் ஒரு நடுநிலை சேர்மத்தைக் கொடுக்கிறது. கார்பன் அணுக்களின் எண்ணிக்கையும் மாறவில்லை. ஓசோன் பகுப்பில் இரட்டைப் பிணைப்பின் இடத்தில் மூலக்கூறு இரண்டாக முறியும். அவ்வாறில்லாமல் ஒரே மூலக்கூறுவை விளைவிப்பதால் வளையம் ஒன்று சேர்மத்திலிருக்க வேண்டுமெனத் தெரிகிறது. ஓசோன் சேர்ந்த சேர்மத்தை பேரியம் ஹைட்ராக்சைடுவின் உதவியால் நீராற் பகுத்தால் ஆக்சாலிக் அமிலமும் டைமெத்தில்—L-தெரானிக் அமிலமும் கிடைக்கின்றன. டைமெத்தில் தெரானிக் அமிலத்தில் அமைப்பு கண்டுபிடிக்கப்பட்ட ஒன்ருகும். இவ்வினையை கீழ்க்கண்டவாறு காட்டலாம்.



X-கதிர் பகுப்பு முறை L-ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் ஒரு தட்டையான மூலக்கூருலானதைக் காட்டுகிறது. ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தின் நீர்க்கரைசலின் pH மதிப்பு 3. C_3-ஈனுல் தொகுதியின் ஹைட்ரஜன் அணு அயனியாக இந்த அமிலத்துவத்தை கொடுக்கிறது. காரக் கரைசலில் C_2-ஈனுல் தொகுதி அயனியாகிறதெனத் தெரிகிறது. இதுவே உலோக அணுவால் பதிவீடு செய்யப்படுகிறது. ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தில் சாதாரண

கார்போனைல் தொகுதியில்லை யெனவும் லாக்டோன் தொகுதியே உளது என்பது வித்தியம் அலுமினியம் ஹைட்ரைடு ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தை ஒடுக்க இயலாததிலிருந்து தெரிந்து கொள்ளலாம்.

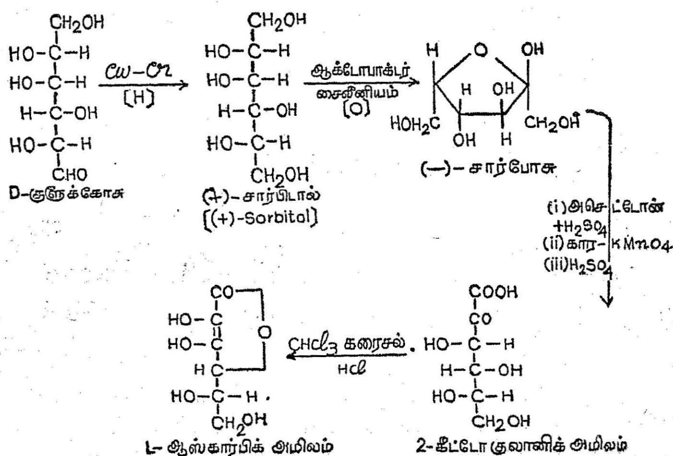
ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தின் தொகுப்பு

(i) 1952-ஆம் ஆண்டில் ஹாரோவிட்ஸ் (Horowitz), பர்ன்ஸ் (Burns) முதலியோர் எலிகளும், தாவரங்கள் D-குளுக்கோசிலிருந்து ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தைத் தொகுக்கின்றனவென்பதை காட்டினர். குளுகோசுவின் C_1 கார்பனை 14_C ஆக மாற்றி சோதனை செய்ததில் வைட்டமின் C லுள்ள C_6 என்ற கார்பன் அணு 14_C ஆக விருப்பது தெரிய வந்தது. இதிலிருந்து மூலக்கூறு இம்மாற்றத்தின்பொழுது தலைகீழாக மாறுகிறதென தெரிகிறது.

(ii) 1933-ஆம் ஆண்டில் ஹாவார்த்தும் (Haworth) ஹிர்ஸ்ட்டும் (Hirst) L-லிக்சோசு (L-Lyxose) விலிருந்து L (+) ஆஸ்கார்பிக் அமிலத்தை தயாரித்தனர்.

(iii) தற்பொழுது D-குளுச்கோசுவிருந்து L-ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் தயாரிக்கப்படுகிறது.

D-குளுக்கோசுவை வினைவேக மாற்றியின் முன்னிலையில் ஹைட்ரஜனேற்றம் செய்தால் (+)-சார்பிட்டால் கிடைக்கிறது. இது நுண்ணுயிரியல் ஆக்சிஜனேற்றத்திற்குட்படுத்தினால்



(microbiological oxidation) (—) சார்போசு (Sorbose) கிடைக்கிறது. இதை மெதுவாக மற்ற தொகுதிகளை பாதிக்காமல் ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் 2-கீட்டோ (—) குலோனிக் அமிலம் (2–keto (—) — gulonic acid) கிடைக்கிறது. இதை குளோரோஃபாரம் கலந்த கரைப்பானில் கரைத்துக்கொண்டு HCl வாயுவை அதனூடே செலுத்தினுல் L–ஆஸ்கார்பிக் அமிலம் விளைகிறது.

லெமன், ஆரஞ்சு, திராட்சை, தக்காளி, காலிஃபிளவர், முட்டகோஸ் முதலியவைகளில் வைட்டமின் C காணப்படுகிறது. நீருடன் கொதிக்க வைக்கும்பொழுது வைட்டமின் C இழக்கப்படுகிறது. அனேக சமைத்த ஆகாரங்கள் தனியாக வைத்திருந்தாலே அறை வெப்ப நிலையிலும் வைட்டமின் Cயை இழக்கின்றன. சாதாரண சமையலில் வைட்டமின் C அதிகம் இழக்கப்படவில்லை.

41-3 (c). கொழுப்பில் கரையும் வைட்டமின் A $C_{20}H_{30}O$

வைட்டமின் A ஆகாரத்தில் இல்லாவிடில் இரவுக் குருடுத் (night blindness) தன்மை ஏற்படுகிறது. வைட்டமின் A இல்லாவிடில் தவளைச் சொறி சிரங்கு (toad skin) போன்ற தோல் வியாதிகளும் பயோரியா (pyorrhoea) போன்ற பல் வியாதியும் வரும்.

வைட்டமின் A ஊசி போன்ற மஞ்சள் நிற படிகமாகும். உருகுநிலை 8°C. காரோடீன் (carotene) என்ற ஆரஞ்சு நிற சேர்மத்தை எலிகளுக்கு கொடுத்தால் அவைகளின் தசைகளில்

$$\text{H}_2\text{C}\begin{smallmatrix}\text{C}(\text{CH}_3)_2\\ \text{CH}_2\text{-CH}_2\end{smallmatrix}\text{C(CH}_3\text{)=C-CH=CH-C(CH}_3\text{)=CH-CH=CH-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{OH}$$

வைட்டமின்-A ($C_{20}H_{30}O$)

$$\text{(ring)C-CH=CH-C(CH}_3\text{)=CH-CH=CH-C(CH}_3\text{)=CH-CH=CH-CH=C(CH}_3\text{)-CH=CH-CH=C(CH}_3\text{)-CH=CH-C(ring)}$$

β-காரோடீன் ($C_{40}H_{56}$)

வைட்டமின் A ஆக படிவதைக் காணலாம். ஊசியினுல் உள்ளே செலுத்திப்படும் கரோடீன் இம்மாதிரி மாறுவதில்லை. β-காரோடீன் α, γ-கரோடீன்களைவிட வீரியமிகுந்தது, உட்

கொள்ளும் வைட்டமின் A யும் கல்லீரலில் இருக்கும் வைட்டமின் A யும் எஸ்ட்டர்களாகவே இருக்கின்றன. β-கரோடீன் நடுவில் சமமாக பிரித்து ஒவ்வொரு பகுதிக்கும் H_2O மூலக்கூறுவை சேர்த்தால் வைட்டமின் A ஆகிவிடும். ஆகையால் ஒவ்வொரு β-காரோடீன் மூலக்கூறுவும் இரண்டு வைட்டமின் A மூலக்கூறுகளை கொடுக்கின்றன போலும். α-கரோடீனும் γ-காரோடீனும் ஒரு மூலக்கூறு வைட்டமின் A யைத்தான் கொடுக்கின்றன.

நமது உடலின் உணவு உறுப்புக்கள் சுலபமாக β-காரோடீனை கவருவதில்லை. வைட்டமின் A யைத்தான் சுலபமாக எடுத்துக்கொள்கின்றன. கல்லீரலில்தான் அதிகமாக வைட்டமின் A சேகரித்து வைக்கப்படுகிறது. மற்ற கொழுப்பு எண்ணெயுள்ள தசைநார்களிலும் சிறிது செகரித்து வைக்கப்படுகிறது. காட் மீனின் கல்லீரல் எண்ணெய் அதிக அளவில் வைட்டமின் Aயை உடையது. அதைவிட அதிக அளவில் ஹாலிபட் (halibut) என்ற மீனின் கல்லீரல் எண்ணெயிலும், பால் கொடுக்கும் பிராணிகளின் (mammals) கல்லீரல் எண்ணெயில் காணப்படுகிறது. மிருகத்திற்கு அதிக காரோடீனை ஊட்டினுல் அதன் கல்லீரலில் அதிக வைட்டமின் காணப்படும். பச்சை இலைகளிலும் கடுகாய்களிலும் β-காரோடீன் இருக்கிறது. அதிக அளவில் காரட்டிலிருக்கிறது (carrot). மஞ்சள் நிற சோளத்திலும் இருக்கிறது.

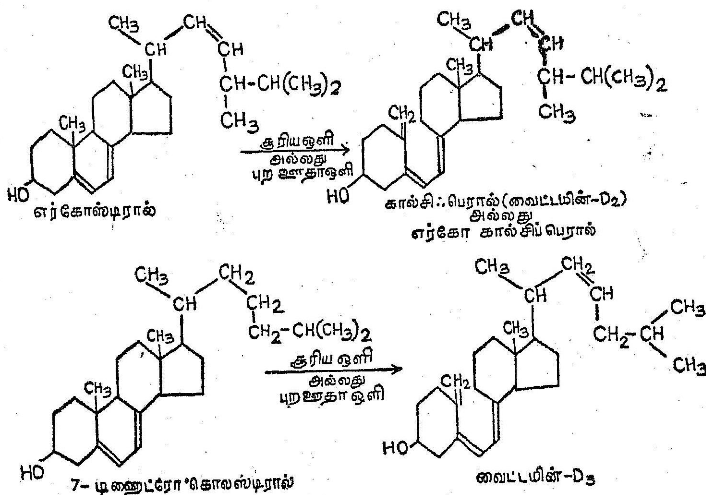
41-3 (d). வைட்டமின் D

ஆகாரத்தில் இவ்வைட்டமின் குறைந்தால் எலும்பை பாதிக்கும் வியாதியான ரிக்கெட் (rickct) தோன்றுகிறது. எலும்பு வளைகிறது. கால் எலும்பு வில்லை போலாகிறது. தலை எலும்பு முன்னுல் முட்டுகிறது. வைட்டமின் D கால்சியத்திற்கும் பாஸ்பரசுக்கும் உள்ள விகிதத்தை காத்து எலும்பை வளரச் செய்கிறது. மேலும் சிறு குடலில் கால்சியத்தையும் பாஸ்பரசையும் இரத்தத்துடன் கலக்கவும் உதவுகிறது. காட் கல்லீரல் எண்ணெயை (cod-liver-oil) உட்கொண்டால் ரிக்கெட் நோயை நீக்கலாம். பிராணிகளின் உடலின்மேல் சூரிய ஒளிபட்டால் புற ஊதா அலை நீளமான 300mμ தோலிலுள்ள 7-டைஹைட்ரோ கோலஸ்டிராலுடன் (7-dehydrocholesterol) வினைபுரிந்து D_3 வைட்டமினை விளைவிக்கிறது: பாலில் குறைந்த அளவில் வைட்டமின் D இருக்கிறது. A வைட்டமினைவிட D வைட்டமின் நிலையுள்ளது. வெப்பச் சிதைவு சுலபமாக ஏற்படுவதில்லை. வைட்டமின் D யிலும் ஆறுவித D வைட்டமின்

களிருப்பதாக ஆய்வாளர் சிலர் கருதுகிருர்கள். காட் கல்லீரல் எண்ணெயில் A வைட்டமினுடன் Dயும் இருக்கிறது.

எர்கோஸ்டிரால் (ergosterol) என்ற ஸ்டிராலை புற ஊதா ஒளியில் வைத்தால் கால்சிஃபெரால் (califerol) அல்லது வைட்டமின் D_2 விளைகிறது. புற ஊதா ஒளியில் அதிக நேரம் வைத்தால் விரும்பத்தகாத பல ஸ்டிரால் விளைபொருள்கள் உண்டாகின்றன.

தனியாள வைட்டமின் D_2 வையும் காட் கல்லீரல் எண்ணெயையும் எலிகளை உட்கொள்ளும்படி செய்து பார்த்ததில் காட் கல்லீரல் எண்ணெயே சக்தி வாய்ந்தது ரிக்கெட் வராமல் தடுத்தது. கால்சிஃபெரால் ஒரு படிக திண்மம். உருகுநிலை 115—117°C $[\alpha]_D + 130°$ என்ற ஒளி சுழற்றும் மதிப்புடையது.

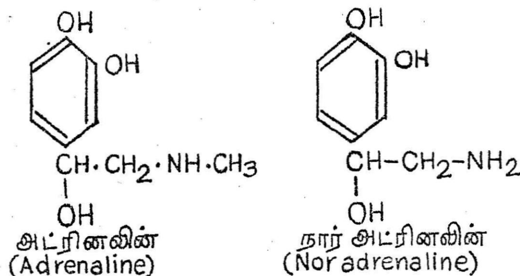


41-4. ஹார்மோன்கள் (Harmones)

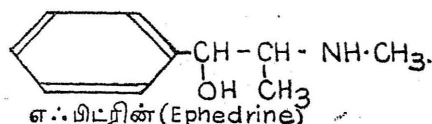
ஹார்மோன் என்ற பொருள் நாணமில்லா சுரப்பிகளால் (ductless or endocrine glands) வெளிவிடப்படும் கரிமப் பொருள் இரத்தத்தின் ஊடே கலந்து வெவ்வேறு உறுப்புகளை வெவ்வேறு விதமாக தூண்டிவிட உதவுகிறது.

41-4 (a). *அட்ரினல் ஹார்மோன்* (Adrenal harmone)

அட்ரினல் சுரப்பி என்ற சிறு நீரகத்திற்கு சற்று மேலுள்ள தசையே இதை சுரக்கிறது. அட்ரினலின், நார் அட்ரினலின் என இரண்டு ஹார்மோன்கள் சுரக்கப்படுகின்றன.



டைரோசைன் (tyrosine) என்ற அமீனோ அமிலத்திலிருந்து என்சைம்கள் உதவியால் அட்ரினலின் உடலில் தொகுக்கப் படலாமென கருதப்படுகிறது. ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையது. இயற்கையாக கிடைக்கும் இடம் சுழற்றும் ஹார்மோன் வலம் சுழற்றும் அட்ரினலினை விட 13 மடங்கு சக்தி வாய்ந்தது. அட்ரினலினும் நார் அட்ரினலினும் இரத்தக் குழாய்களை சுருக்கி இரத்த அழுத்தத்தை அதிகமாக்க வல்லவை. கிளைக் கோஜன் ஜிரணத்தையும் பாஸ்பரஸ் ஜீரணத்தையும் அதிக மாக்குகின்றன. எஃபிட்ரின் என்ற தாவர சேர்மம் அட்ரினலினைப்போன்ற அமைப்பையும் வினையையும் உடையது.

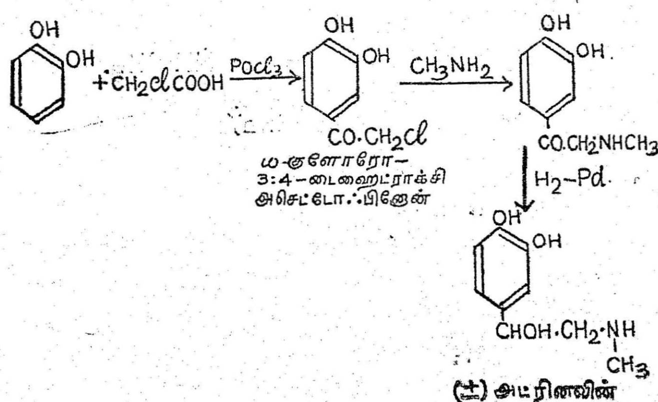


அட்ரினலின் $C_9H_{13}O_3N$

அட்ரினலின் முதல் முதலாக படிகமாக பிரித்தெடுக்கப் பட்ட ஹார்மோனாகும். உருகுநிலை 211°, இதை ஊசி வழியாக உடலினுள் செலுத்தினால்தான் வேலை செய்கிறது. இரத்த அழுத்தத்தை அதிகரிக்கிறது. சோடியம் ஹைட்ராக்சைடுவில் கரைகிறது. கார்பன் டைஆக்சைடுவை சோடியம் ஹைட்ராக் சைடு கரைசலின் வழியாக செலுத்தினால் அட்ரினலின் வீழ்

படிவாகிறது. ஃபெர்ரிக் குளோரைடு கரைசலுடன் பச்சை நிறத்தைக் கொடுக்கிறது. அட்ரினலின் ஒரு கேட்டிக்காலின் வழிப் பொருள் என்பது இதிலிருந்து தெரிகிறது. நீரிய பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடு கரைசலுடன் கொதிக்க வைத்தால் மெத்தில் அமீன் வெளி வருவதால் மெத்தில் அமீன் தொகுதி சேர்மத்தில் இருக்கவேண்டுமென தெரிகிறது. பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் சேர்த்து உருக்கினுல் புரோட்டா காட்டிகூயிக் அமிலம் (protocatechuic acid) கிடைக்கிறது. மெத்தில் ஏற்றம் செய்து பிறகு பொட்டாசியம் ஹைட்ராக்சைடுவுடன் உருக்கினுல் வெரட்ரிக் அமிலமும் (veratric acid) டிரை மெத்தில் அமீனும் கிடைக்கின்றன. டிரை மெத்தில் அமீன் விளைவதால் நைட்ரஜன் அணு பக்கத் தொடரின் இறுதியில் இருக்கவேண்டுமெனத் தோன்றுகிறது. அட்ரினலினை பென்சீன் சல்ஃபோனைல் குளோரைடுவுடன் வினை புரியச் செய்தால் டிரைபென்சீன் சல்ஃபோனைல் வழிப்பொருள் கிடைக்கிறது. இதை ஆக்சிஜனேற்றம் செய்தால் கீட்டோன் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து மூன்ருவது ஹைட்ராக்சி தொகுதி ஒரு ஈரிணை ஆல்கஹால் தொகுதியாக இருக்கவேண்டுமெனத் தெரிகிறது. அட்ரினலினை ஆக்சிஜனேற்றம் செல்தால் பென்சாயிக் அமில வினை பொருள் கிடைக்கிறது. இதிலிருந்து —CHOH— தொகுதி பென்சீன் வளையத்துடன் நேராக பிணைக்கப்பட்டிருக்கிறது என்பது தெளிவு.

அட்ரினலினின் உள்ளமைப்பு கீழுள்ள தொகுப்பிலிருந்து மேலும் உறுதிப்படுத்தப்பட்டது. இது ஆட் (Ott) என்பவரால் 1926ல் தொகுக்கப்பட்டது.

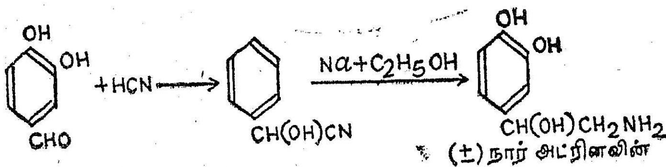


(±) அட்ரினலின்

ரசிமிக் அமிலத்தை பிரிக்க (+) டார்ட்டாரிக் அமிலத்தை பயன்படுத்தி வலஞ் சுழற்றும் ஐசோமரையும் இடஞ் சுழற்றும் ஐசோமரையும் பெறலாம்.

41-4 (b). நார் அட்ரினலின் $C_8 H_{11} O_3 N$

இயற்கை நார் அட்ரினலின் இடஞ் சுழற்றும் தன்மையுடையது. இந்த ஐசோமரே சக்தி வாய்ந்ததாகும், அதனை கீழ்க் கண்டவாறு தொகுக்கலாம். இதுவும் இரத்த அழுத்தத்தை அதிகரிக்கவல்லது.



41-5. பாக்டீரியாவின் எதிரிகள் (antibiotics)

உடலிலுள்ள அனேக நுண்ணிய அமைப்புப் பொருள்கள் கரிம சேர்மங்களை வெளிவிடுகின்றன. இச்சேர்மங்கள் மற்ற நுண்ணிய அமைப்புகளை (micro organisms) பாதிக்கின்றன. இவைகளை ஆன்ட்டிபயோடிக் என்ற பெயரால் அமைத்தனர். இவை மிகச் சிறிய அளவிலேயே தேவைப்படுகின்றன. 1929 ஆம் ஆண்டில் ஃபிளிமிங் (Fleming) என்பவர் பெனிசிலின் என்ற சேர்மம் பெனிசில்லியம் வகை காளானிலிருந்து (mould of penicillin species) வருவதையும் அப்பொருள் சிலவகை பாக்டீரியாக்களை வளரவிடாமல் தடுப்பதையும் கண்டார்.

பெனிசிலின் என்ற பெயர் இயற்கையாக கிடைத்த $C_9 H_{11} O_4 N_2 S R$ என்ற வாய்பாடுடைய சேர்மங்களின் கலவையாகும், இக்கலவையிலுள்ள கூறுகளில் Rயைத் தவிர மற்றப் பகுதி பொதுவாகும்.

பெனிசிலின் பெயர்	R தொகுதி
பெனிசிலின் I அல்லது F	$-CH_2 \cdot CH=CH-CH_2-CH_3$
பெனிசிலின் II அல்லது G	$-CH_2 \cdot C_6 H_5 \cdot$
பெனிசிலின் III அல்லது X	$-CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (1 : 4)
பெனிசிலின் IV அல்லது K	$-(CH_2)_6-CH_3$

வியாபார முறையில் தயாரிக்கும் பெனிசிலினில் ஒன்று அல்லது அதற்கு மேற்பட்ட அளவில் மேற்சொன்ன பென்சிலின்ள் கலந்திருக்கும்.

பெனிசிலினின்களின் அமைப்பு

பெனிசிலின்கள் உப்புக்களை கொடுக்கும் வீரியமுள்ள ஒருப்பு மூலத்திறனுள்ள அமிலமாகும். பென்சிலின்களை குடான நீர்த்த கனிம அமிலத்தால் நீராற் பகுத்தால், CO_2 வெளிவந்து, பெனிசில் அமீன் (penicillamine) என்ற சேர்மமும் பெனில்லோ ஆல்டிஹைடு (penilloaldehyde) என்ற சேர்மமும் விளைகின்றன. எல்லா பெனிசிலின்களும் அதே அமீனைக் கொடுக்கின்றன. ஆனால் ஆல்டிஹைடுகள் வேறுபடுகின்றன. ஆல்டிஹைடு தான் R தொகுதியை உடையதாகவுள்ளது.

$$C_9H_{11}O_4N_2SR + 2\,H_2O \xrightarrow{HCl} CO_2 + C_5H_{11}O_2NS + C_8H_4O_2NR$$

பென்சில்லமீன் பெனில்லோ ஆல்டிஹைடு

D-பென்சில் அமீனின் வேதிப்பெயர் D–β : β-டைமெத்தில் சிஸ்டைன் (D-β : β-dimethyl cysteine) ஆகும். இதன் அமைப்பு கீழ்வருமாறு :

```
(CH3)2 C — CH · COOH
       |    |
      SH   NH2
```

D-பெனிசில்லமீன்

பெனில்லோ ஆல்டிஹைடு

பெனில்லோ ஆல்டிஹைடு அமீனோ அசெட்டால் டிஹைடுவின் அசைலேட் வழிப்பொருளாகும். இதை கிளர்வு கொண்ட நீராற் பகுப்புக்குட்படுத்தினல் பதிலீடு செய்யப்பட்ட அசெட்டிக் அமிலமும் அமினோ அசெட்டால் டிஹைடுவும் விளையும்.

$$R\,CO\,NH \cdot CH_2 \cdot CHO + H_2O \longrightarrow R \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2\,CHO$$

பெனில்லோ ஆல்டிஹைடு — அமீனோ அசெட்டால் டிஹைடு

X-கதிர் ஆய்வின் பயனாக பென்சைல் பெனிசிலினின் அமைப்பில் β-லாக்டம் வளையம் இருக்கிறதென உறுதியாயிற்று. இதன்படி பெனிசிலினின் அமைப்பு கீழ்வருமாறு.

```
                   S
                 /   \
R-CO-NH-CH — CH       C(CH3)2
         |    |       |
         CO — N ———— CH·COOH
```

பெனிசிலின்

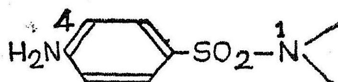
இயற்கையாக கிடைக்கும் பெனிசிலின்கள் யாவற்றிலும் பெனிசிலின் G அல்லது பென்சைல் பெனிசிலினே சிறந்தது. α-அமீனோ பென்சைல் பெனிசிலின் சேர்மம் ரோலின்சன் (Rolinson) என்பவரால் 1961 ஆம் ஆண்டு தொகுக்கப்பட்டது. இது பென்சிலின் G-யைவிட, சில பாக்டீரியாக்களை ஒழிப்பதில், சிறந்ததாக காணப்பட்டது.

41-6. *சல்ஃபா மருந்துகள்*

இம்மருந்துகள் பாக்டீரியாவால் உண்டாகும் வியாதிகளை போக்கும் மருந்தாக பயன்படுகின்றன. இவைகள் நுண்ணிய கிருமிகளை தடுத்து அவைகள் வாழும் உருப்பின் பாகத்தை பாதிக்காமல் இருக்கின்றன. தொற்று நீக்கி (disinfectant) என்பவை கிருமிகளையும் அவை வாழும் பாகங்களின் மேல் பாகத்தையும் ஒருங்கே பாதிக்கவல்லவை.

41-6 (a). *சல்ஃபனமைடுகள்* (Sulphonamides)

சல்ஃபனமைடுவின் பாக்டீரியா கொல்லும் ஆற்றல் கீழுள்ள தொகுதியுடையதாகுமென கொள்ளப்படுகிறது.



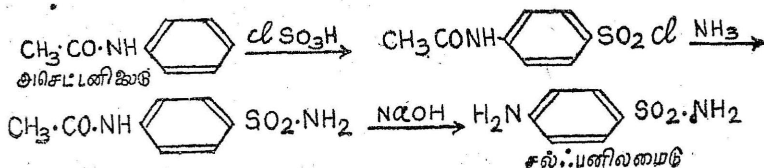
அமீனோ தொகுதி ஆர்த்தோ அல்லது மெட்டா இடத்திலிருந்தால் பாக்டீரியவை தடுக்குமாற்றல் குறைவாகவோ, முழுவதும் இல்லாமலோ இருக்கும். அனேக பாக்டீரியாக்களுக்கு p-அமீனோ பென்சாயிக் அமிலம் வளர்ச்சி யூட்டும் பொருளாகவுள்ளது. ஆகையால் சல்ஃபனமைடுவை தவறுதலாக எண்ணி பாக்டீரியாக்கள் உறிஞ்சுகின்றன. ஆனல் உறிஞ்சியவுடன் பாக்டீரியாவின் இன வளர்ச்சியை தடுத்து நிறுத்திவிடுகிறது. ஆகையால் சல்பனமைடுகளை பாக்டீரியா கொல்லியென்று கூறுவது தவறு.

சல்ஃபனமைடுகளில் அமைடு தொகுதியின் நைட்ரஜனை 1 என்றும் அமீனோ தொகுதியின் நைட்ரஜனை 4 என்றும் கூறுவது வழக்கம்.

41-6 (b). *சல்ஃபனிலமைடு* (Sulphanilamide)

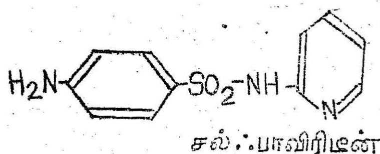
அசெட்டனிலைடுவை குளோரோ சல்ஃபானிக் அமிலத்துடன் வினைபுரிவித்துக் கிடைத்த வளைபொருளை அமோனியா

வுடன் வினை புரிவித்துப் பிறகு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு வுடன் வினை புரிவித்தால் சல்ஃபனிலமைடு கிடைக்கும்.



41-6 (c). சல்ஃபாபிரிடின் (Sulphapyridine)

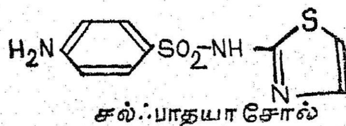
இதின் வேதிப்பெயர் N^1—2-பிரிடைல் சல்ஃபனிலமைடு. இதன் வியாபாரப் பெயர் M and B 693. இது சல்ஃபனில மைடுவைக் காட்டிலும் சக்தி வாய்ந்தது. நிமோனியா (pneumonia) சுரத்திற்கு மருந்தாக பயன்படுகிறது. சல்ஃபன மைடு தயாரிப்பில் அமோனியாவிற்கு பதில் 2:அமீனோ பிரி டினை பயன்படுத்தினால் சல்ஃபாபிரிடீன் விளைகிறது.



சல்ஃபாபிரிடீன்

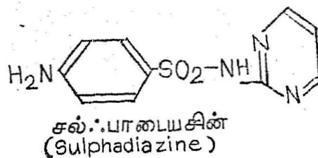
41-6 (d). சல்ஃபாதயாசோல் (Sulphathiazole)

இதன் வேதிப்பெயர் N^1—2-தயாசோலைல் சல்ஃபனில மைடுவாகும். இது சல்ஃபா பிரிடீனைப்போல் தயாரிக்கப்படு கிறது. ஒரு வேறுபாடு 2-அமீனோ பிரிடீனுக்கு பதில் 2-அமீனோ தயாசோல் பயன்படுத்தப்படுகிறது. இது சல்ஃபா பிரிடீனை விட குறைந்த நெடித்தன்மையுடையது. ஆனால் அதைவிட சக்தி வாய்த்தது.

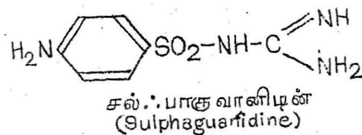


சல்ஃபாதயாசோல்

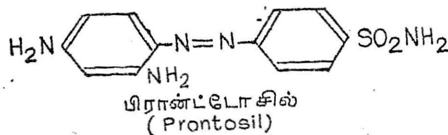
மற்ற முக்கிய சல்ஃபா மருந்துகள்



சல்ஃபாடையசின்
(Sulphadiazine)



சல்ஃபாகுவானிடின்
(Sulphaguanidine)



பிரான்ட்டோசில்
(Prontosil)

வினாக்கள்

1. ஜீரணித்தல் என்றால் என்ன? என்சைம், இணை என்சைம் முதலியவைகளின் பங்கு ஜீரணித்தலில் எவ்வகையது?

2. வைட்டமின்கள் எவ்வாறு உடலிற்குப் பயன்படுகிறது. நீரில் கரையும் வைட்டமின்கள் யாவை? வைட்டமின் C-யைப் பற்றி உனக்குத் தெரிந்ததை எழுதுக.

3. குறிப்பு எழுதுக:

   (a) சுய ஜீரணம் (b) வைட்டமின் B_6 (c) வைட்டமின் D_3 (d) வைட்டமின் A

4. பாக்டீரியா கொல்லிகள் (antibiotics) யாவை?

5. சல்ஃபா மருந்துகளில் முக்கியமான இரண்டினைக் கூறி அவை எவ்வாறு செயல்புரிகின்றன என்பதை விவரி.

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்

(Bibliography)

1. 'Organic Chemistry', Vol. I & II, I. L. FINAR.

2. 'Organic Chemistry', MORRISON AND BOYD.

3. 'Organic Chemistry', SMITH AND CRISTOL.

4. 'Modern Structural Theory of Organic Chemistry,' FERGUSON.

5. 'Structure and Mechanism of Organic Chemistry', GOULD.

6. 'Guide book to Mechanism in Organic Chemistry', PETER SYKES.

7. 'Stereochemistry of Carbon Compounds', ELIEL.

8. 'Organic Chemistry', CRAM AND HAMMOND.

9. 'Advanced Organic Chemistry — Reaction Mechanism and Structure', JERRY MARCH.

10. 'Organic Chemistry', BREWSTER.

கலைச்சொற்கள்

A

Absolute alcohol — தனி ஆல்கஹால்
Absorption — உறிஞ்சல்
Absorption tower — உறிஞ்சும் கோபுரம்
Accurate — துல்லியமான
Acid anhydride — அமில நீரிலி
Active — கிளர்வுள்ள
Acylation — அசைல் ஏற்றம்
Addition — கூட்டு
Adsorption — பரப்புக் கவர்ச்சி
Albumen — முட்டை வெள்ளை
Alcohol primary — ஓரிணைய ஆல்கஹால்
Alcohol secondary — ஈரிணைய ஆல்கஹால்
Alcohol tertiary — மூவிணைய ஆல்கஹால்
Alicyclic compounds — அலிவளையச் சேர்மங்கள்
Aliphatic compounds — அலிஃபாட்டிக் சேர்மங்கள்
Alizarin lakes — அலிசரின் லேக்குகள்
Alkali — காரம்
Alkaloids — அல்க்கலாய்டுகள்
Alkane — அல்க்கேன்
Alkyl halides — அல்க்கைல் ஹாலைடுகள்
Alternate — ஒன்றுவிட்ட
Amalgam — ரசக்கலவை
Amino acid — அமினோ அமிலங்கள்
α-Amino acid — α-அமினோ அமிலங்கள்
Amphoteric — ஈரியல்புள்ள
Anhydride — நீரிலி
Anhydrous — நீரற்ற
Animal charcoal — விலங்குக் கரி

Anion — நேர் அயனி, எதிர் மின் அயனி
Anode — நேர் மின்முனை
Anomalous — முரணான
Antichlor — குளோரின் நீக்கி
Antidote — மாற்று மருந்து
Antiseptic — நச்சுக்கொல்லி
Apparatus — சாதனம்
Approximate — தோராயமான
Aqueous — நீரிய
Aromatic character — அரோமேட்டிக் இயல்பு
Asbestos — கல்நார்
Aspirin — ஆஸ்ப்பிரின்
Association of molecules — மூலக்கூறு இணக்கம்
Assumption — புனைவு
Asymmetric — சீர்மையற்ற
Atmosphere — வளி மண்டலம்
Atomic weight — அணு எடை எண்
Auxochromes — நிறப்பெருக்கிகள்
Azeotropic mixture — கொதிநிலைமாறுக் கலவை
Azobenzene — அசோபென்சீன்

B

Band — பட்டை
Basic — கார குணமுள்ள
Basicity — காரத்துவம்
Bath — தொட்டி
Battery — மின்கல அடுக்கு
Beckmann rearrangement — பெக்மன் அமைப்பு மாற்றம்
Bellows — துருத்திகள்
Benzene — பென்சீன்
Benzene diazonium choride — பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு
Benzene sulphonic acid — பென்சீன் சல்ஃபோனிக் அமிலம்
Benzil-benzilic acid rearrangement — பென்சில்-பென்சிலிக் அமில இடமாற்றம்
Benzoin condensation — பென்சாயின் சுறுக்கம்
Benzoylation — பென்சாயில் ஏற்றம்
Biochemistry — உயிர் வேதியியல்

Biology — உயிரியல்
Bitumin — புகைமிகு நிலக்கரி
Blue print — நீலப் பிரதி
Boiling point — கொதிநிலை
Bond — பிணைப்பு
Bond, co-ordinate — ஈதல் பிணைப்பு
Bond, electrovalent — அயனிப் பிணைப்பு
Bone charcoal — எலும்புக் கரி
Brittle — நொறுங்கும் இயல்புள்ள
m-Bromobenzoic acid — *m*-புரோமோ பென்சாயிக் அமிலம்
n-Butyl ether — *n*-பியூட்டைல் ஈதர்
Bye product — உடன் விளைவு

C

Calcination — நீற்றுதல்
Cannizzaro reaction — கானிசாரோ வினை
Capacity — கொள்ளளவு
Carbohydrate — கார்போஹைட்ரேட்டு
Carbonic acid — கார்பானிக் அமிலம்
Carbonium ion — கார்போனியம் அயனி
Carboxyl group — கார்பாக்சில் தொகுதி
Catalyst — வினைவேக மாற்றி
Caustic alkali — கடுங்காரம்
Caustic potash — பொட்டாஷ் காரம்
Cell — செல்
Centre — மையம்
Centrifuge — மைய விலக்கு விசைப் பொறி
Chain reaction — சங்கிலித் தொடர் வினை
Chelate — கொடுகிணைப்பு
Chemical analysis — வேதியியற் பகுப்பாய்வு
Chemical affinity — வேதி நாட்டம்
Chemical constitution — வேதி உள்ளமைப்பு
Chemistry macro — பேரளவு வேதியியல்
Chemistry micro — நுண்ணளவு வேதியியல்
China clay — வெண் களிமண்
Classification — வகையீடு
Clemmensen reduction — கிளமன்ஸன் இறக்கம்
Clevage — பிளப்பு

Clockwise — வலஞ்சுழி
Coke — கல்கரி
Colligative property — தொகைசார் பண்பு
Colloid — கூழ்
Combustion — எரிதல்
Complex — அணைவு
Component — கூறு
Composition — இயைபு
Compression — இறுக்கம்
Concept — கருத்து
Configuration — உருவ அமைப்பு
Conformation — அமைப்பு வச ஆய்வு
Conformation analysis — கான்ஃபர்மேஷன்
Conglomerate — படிகக் கலவை
Conjugate — இணை
Constitution — அமைப்பு
Co-precipitation — இணை வீழ் படிதல்
Correction — திருத்தம்
Couple — இணை
Cracking — பிளத்தல்
Crude — கச்சா
Crystallisation — படிகமாக்கல்
Cyclisation — வளையம் ஆக்கல்
Cyclobutane — வளைய பியூட்டேன்

D

Data — புள்ளி விவரங்கள்
Decantation — தெளிய வைத்து இருத்தல்
Decarboxylation — கார்பாக்சில் நீக்கம்
Decomposition — சிதைவு
Definition — வரையறை
Dehydration — நீர் நீக்கம்
Deliquescence — நீர்த்தல்
Derivative — வழிப்பொருள்
Destructive distillation — சிதைத்து வடித்தல்
Diacetyl — டையசெட்டைல்
Diazoaminobenzene — டையசோ அமினோ பென்சீன்
Diazotisation — டையசோ ஆக்குதல்
Dibasic — ஈர் உப்பு மூலத்திறன் உள்ள

Diene	—	டையீன்
Dilute	—	நீர்த்த
1, 2-Diols	—	1, 2-டையால்கள்
Disinfectant	—	தோற்று நீக்கி
Displacement	—	இடப்பெயர்ச்சி
Distillation	—	காய்ச்சி வடித்தல்
Distillation under reduced pressure	—	குறையழுத்தத்தில் காய்ச்சி வடித்தல்
Distilled water	—	வாலை வடிநீர்
Donor	—	வழங்கி
Double bound	—	இரட்டைப் பிணைப்பு
Distortion	—	உருக்குலைதல்
Double decomposition	—	இரட்டைச் சிதைவு
Dropping funnel	—	சொட்டு புனல்
Dry test	—	உலர் சோதனை
Dyeing	—	சாயம் தோய்த்தல்

E

E-effect	—	E-விளைவு
Efficiency	—	திறன்
Electromeric effect	—	எலெக்ட்ரோமெரிக் விளைவு
Electron affinity	—	எலெக்ட்ரான் நாட்டம்
Electronegative nature	—	எதிர்மின் தன்மை
Electronegativity	—	எலெக்ட்ரான்கவர் ஆற்றல்
Electrophilic	—	எலெக்ட்ரான்கவர்
Empirical formula	—	முற்றுரு வாய்பாடு, விகித வாய்பாடு
Enantiomorphs	—	எதிர் வடிவங்கள்
Enolisation	—	ஈனால் ஆதல்
Epimer	—	எப்பிமர்
Essential oil	—	எசன்ஸ் எண்ணெய்
Ester	—	எஸ்ட்டர்
Esterification	—	எஸ்ட்டர் ஆக்கல்
Estimation	—	நிர்ணயித்தல்
Ethoxy group	—	ஈத்தாக்சி தொகுதி
Evaporation	—	ஆவியாதல்
Explosive	—	வெடி பொருள்
Extraction	—	சாறு இறக்கல்

F

Fats	—	கொழுப்புகள்
Fatty acid	—	கொழுப்பு அமிலம்
Fermentation	—	நொதித்தல்
Fertiliser	—	உரம்
Fibre	—	இழை
Film	—	ஏடு
Filtrate	—	வடிநீர்
Filtration	—	வடிகட்டல்
Flame test	—	சுடர் சோதனை
Flash point	—	தீப்பற்றும் நிலை
Flask	—	குடுவை
Fluorescence	—	உறிஞ்சி ஒளி வீசல்
Flux	—	இளக்கி
Formula	—	வாய்பாடு
Fractional distillation	—	பின்னக்காய்ச்சி வடித்தல்
Fractionating column	—	பிரிகை அடுக்கு
Freezing mixture	—	உறை கலவை
Free radical	—	தனித்தியங்கு உறுப்பு
Friedel crafts acylation	—	ஃபிரீடல் க்ராஃப்ட் அசைல் ஏற்றம்
Frothing	—	நுரைத்தல்
Fusion	—	உருக்குதல்

G

Germicide	—	கிருமி நாசினி
Geraniol	—	ஜெரேனியால்
D (+) glucose	—	D (+) குளுக்கோஸ்
Glyoxal	—	கிளை ஆக்சால்
Granules	—	சிறு மணிகள்
Grignard reagent	—	கிரிக்னார்டு வினைப்பொருள்
Gun cotton	—	வெடி பஞ்சு

H

Halide	—	ஹாலைடு
Halogen carrier	—	ஹாலஜனேற்றும் கரணி
Hemiacetal	—	குறை அசெட்டால்
Heterocyclic compound	—	பலவிதக் கண்ணிவளைய சேர்மங்கள்

Heterolytic fission — சமமற்ற பிளவு
Heterogeneous — பல்வினமான, சமச்சீரற்ற
Homogeneous — சமச்சீருள்ள
Homologous series — படிவரிசை
Homologue — படி
Homolytic fission — சமப் பிளவு
Hybridisation — இனக்கலப்பு ஆக்கல்
Hydrocarbon — ஹைட்ரோ கார்பன்
Hydrolysis — நீராற் பகுப்பு, நீராற் சிதைவு
Hydronium ion — ஹைட்ரோனியம் அயனி
Hyper conjugation — குறை இணைப்பு
Hypothesis — கற்பிதக்கோள்

I

Ignite — சுடு
Impact — தாக்கு
Inactive — வீரியமற்ற
Indicator — நிலைகாட்டி
Inductive effect — எலெக்ட்ரான் தூண்டல் விளைவு
Infinite — முடிவிலா
Inflammable — தீப்பற்றக்கூடிய
Infrared — புறச் சிவப்பு
Inhibition — தடுத்தல்
Intensity — செறிவு
Interaction — இடையீடு
Inter conversion — இடைமாற்றம்
Intermediate compound — இடைநிலைச் சேர்மம்
Internal rearrangement — உள் அமைப்பு மாற்றம்
Intra molecular — மூலக்கூற்றின் உட்சார்ந்த
Invert sugar — மாறிய சர்க்கரை
Ion exchange resins — அயனிப் பரிமாற்றுப் பிசின்கள்
Isoelectric point — மின்சுமைமாய் நிலை
Isolated dienes — விலகிய இரட்டைப் பிணைப்பு டையீன்கள்
Isomerism — ஐசோமெரிசம், மாற்றியம்
Isoprene — ஐசோப்பிரீன்

K

Ketals — கீட்டியால்கள்
Keto enol tautomerism — கீட்டோ ஈனுல் இயங்கு சமநிலை
Kjeldahl's method — கெல்டால் முறை
Korner's absolute method — கார்னர் அடிப்படை முறை

L

Labile — நிலைமாறும்
Latent heat — உள்ளுறை வெப்பம்
Lakes — வண்ணத் தோய்வு
Leuco compounds — வெள்ளைச் சேர்மங்கள்
Liebig condenser — லீபிக் ஆற்றுகலம், லீபிக் குளிர்கலம்
Light oil — குறை சேறிவு எண்ணெய்
Lignite — பழுப்புக்கரி
Lime — சுண்ணும்பு
Lime water — சுண்ணும்பு நீர்
Liquid crystal — நீர்மப் படிகம்
Localised bond — உள்ளடங்கிய பிணைப்பு
Lubricating oil — மசகு எண்ணெய்
Luminiscence — ஒளிர்வு

M

M-effect — M-விளைவு
Mechanism — வழிமுறை
Medium — ஊடகம்
Melting point — உருகுநிலை
Mercaptan — மெர்க்காப்டன்
Mesomeric effect — உடன் இசைவு விளைவு
Metal filing — உலோகத் தூள்
Metal turning — உலோகத் துருவல்
Methonal — மெத்தனல்
Middle oil — நடுத்தரச் செறிவு எண்ணெய்
Mineral oil — கனிம எண்ணெய்
Molality — மோலால் எண்
Molasses — கழிவுப் பாகு

Molecular complex — மூலக்கூறு அணைவு
Mordant — நிறம் ஊன்றி
Mother liquor — மூலக் கரைசல்
Multiplicity — பல் உடைமை
Mutarotation — மியூட்டாரொடேஷன்

N

Naphthalene — நாஃப்தலீன்
Narcotic — போதைப் பொருள்
Negative group — எதிர் மின் தொகுதி
Nitrogen fixation — நைட்ரஜன் நிலைப்படுத்துதல்
Nomenclature — பெயரிடுதல்
Narmality factor — நார்மலிடி எண்
Normal solution — நார்மல் கரைசல்
Nucleophilic reagent — கருக்கவர் வினைப்பொருள்
Nucleus — கரு

O

Observation — கண்டறிதல்
Octahedral — எண் முக
Optical activities — ஒளி சுழற்றும் தன்மை
Optical rotation — ஒளி சுழற்சி
Orbital — எலெக்ட்ரான் மண்டலம்
Organic — கரிம, அங்கக
Orientation — நெறிப்படுத்துதல்
Orthoeffect — ஆர்த்தோ விளைவு
Overlap — மேற் பொருந்துதல்
Oxime — ஆக்ஸைம்

P

Parallel — இணையான
Paramagnetism — பாராகாந்தம்
Particle — துகள்
Petroleum — பெட்ரோலியம்
Phenomenon — தோற்றப்பாடு
Pigment — நிறப்பொருள்
Pitch — பிட்ச்
Plane of symmetry — சீர்மைத்தளம்

Plasticiser — குழைவுத்தன்மை கொடுப்பி
Plastic — குழைமம், பிளாஸ்டிக்
Polarimeter — போலாரிமீட்டர்
Polar — முனைவு கொண்ட
Polyamide — பல் அமைடு
Polyhydric alcohol — பல் ஹைட்ராக்சி ஆல்கஹால்
Polyester — பாலிஸ்ட்டர்
Polymer — பலபடி
Polymerisation — பலபடி ஆக்கல்
Precipitate — வீழ்படிவு
Principle — தத்துவம்
Procedure — செயல்முறை
Process — செயல்முறை
Protection — காப்பு
Protein — புரோட்டீன், புரதம்
Pseudo acid — போலி அமிலம்
Pungent — நெடியுள்ள
Purification — தூய்மையாக்கல்
Purple — கருஞ்சிவப்பு
Pyrolysis — வெப்பச் சிதைவு

Q

Qualitative — பண்பறி
Quanta — குவான்டங்கள்
Quantitative — அளவறி
Quaternary — நான்கிணை
Quinol — குயினால்
Quinonoid structure — குயினோன் அமைப்பு

R

Racemic mixture — சுழிமாய் கலவை
Racemisation — இடவலம்புரி சமநிலை ஆக்கல்
Radical — உறுப்பு
Rare earth metal — அருமண் உலோகம்
Rarefaction — வாயு அழுத்தக் குறைவு
Raw material — கச்சாப்பொருள்
Rayon — ரேயான்
Reaction mechanism — வினைவழிமுறை

Rearrangement — அமைப்பு மாற்றம்
Rectified spirit — வடித்துப் பிரித்த சாராயம்
Redox indicator — ஏற்ற ஒடுக்க காட்டிகள்
Refine — சுத்தி செய்
Reflected ray — மீள் கதிர்
Reflux — ஆவிமீள் கொதிப்பு
Refractive index — ஒளி விலகல் எண்
Refractory — வெப்பம் தாங்கவல்ல
Reimer - Tiemann reaction — ரைமர் — டீமன் வினை
Replacement reaction — பதிலீடு செய்யும் வினை
Residual — எஞ்சிய
Residue — எச்சம்
Resolution — பிரித்தல்
Resonance — உடன் இசைவு
Resonance hybrid — உடன் இசைவு கலப்பு
Resonating structure — உடன் இசைவு அமைப்பு
Restricted rotation — தடைப்பட்ட சுழற்சி
Result — முடிவு
Retort — வாலை
Ring contraction — வளையச்சு சுருக்கம்
Ring expansion — வளையப் பெருக்கம்
Ring fission — வளையப் பிளவு
Roasting — வறுத்தல்
Rotation vibration spectra — சுழற்சி அதிர்வு நிரல்

S

Salammoniac — நவச்சாரம்
Salting out — உப்பிட்டுப் பிரித்தல்
Sand bath — மணல் தட்டு
Saponification — சோப்பு ஆக்குதல்
Saturated — தெவிட்டிய
Screen — திரை, தடுப்பு
Secondary carbon — ஈரிணை கார்பன்
Sediment — வண்டல்
Sedimentation — படிதல்
Semi carbazone — செமி கார்பசோன்
Sex harmone — இன ஹார்மோன்
Side chain — பக்கத் தொடர்
Side reaction — பக்க வினை

Simultaneous — சமகால
Sodium alkyls — சோடியம் அல்க்கைல்கள்
Sol — கரைசால்
Soot — புகைக்கரி
Specific heat — சுய வெப்பம்
Spent lye — காரம் இழந்த கரைசல்
Standard flask — அளவறி குடுவை
Standardise — நியமமாக்கு
Steam — கொதி நீராவி
Steam distillation — நீராவியால் காய்ச்சி வடித்தல்
Stereoisomerism — முப்பரிமாண மாற்றியம்
Steric effect — கொள்ளிட விளைவு
Steric hindrance — கொள்ளிடத் தடை
Still — வாலை
Stirrer — கலக்கி
Strain — தகவுத்திரிபு
Strong acid — வீரிய அமிலம்
Structural formula — உள்ளமைப்பு வாய்பாடு
Sublimation — பதங்கமாதல்
Successive — அடுத்தடுத்து
Suffix — பிற்சேர்க்கை
Super cooling — மிகை குளிர்வு
Supersaturated — மிகத் தெவிட்டிய
Surface — புறப்பரப்பு
Symmetrical — சீர்மையுள்ள, சமச்சீருள்ள
Synthesis — தொகுப்பு

T

Tautomeric system — இயங்கு சமநிலை அமைப்பு
Temperature (ignition) — தீப்பற்று வெப்பநிலை
Tertiary — மூவிணை
Theoretical — அறிமுறை
Toluene — டொலுவீன்
Triple bond — முப்பிணைப்பு

U

Unit — அலகு
Unreacted — வினைபடாத

Unsaturated — தெவிட்டாத, அடைபடாத
Urea — யூரியா
Urethane — யூரித்தேன்
Uric acid — யூரிக் அமிலம்

V

Vacuum — வெற்றிடம்
Vacuum distillation — வெற்றிட வடித்தல்
Valence bond theory — இணைப்புக் கொள்கை
Vapour density — ஆவி அடர்த்தி
Variable valency — மாறுபடும் இணைதிறன்
Vinyl amine — வினைல் அமீன்
Volatile — எளிதில் ஆவியாகும்
Volumetric — பருமனறி

W

Walden inversions — வால்டன் சுழிமாற்றம்
Washings — கழுவியன
Water bath — நீர்த்தொட்டி
Weak acid — வீரியமற்ற அமிலம்
Weak electrolyte — குறையளவு அயனி பகுளி
Weed — களை

X

X-ray analysis — X-கதிர் பகுப்பாய்வு

Y

Yield — விளைச்சல்

Z

Zone — மண்டலம்
Zwitter ion — ஸ்விட்டர் அயனி, இருமுனை அயனி
